n° d'enregistrement
au C.N.R.S. : AO 8201

THÈSE

de doctorat d'état ès-sciences physiques

présentée à l'Université de Paris VI
par **richard bonnaire** pour obtenir
le grade de docteur ès-sciences

synthèse et étude physicochimique de quelques complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5

soutenue le 12 MARS 1973
devant la commission d'examen

m. h. normant. ____ président
m. g. pannetier. ____ examinateur
m. j. guerchais. ____ examinateur
m. l. sajus. ____ examinateur

n° d'enregistrement
au C.N.R.S. : AO 8201

THÈSE

de doctorat d'état ès-sciences physiques

présentée à l'Université de Paris VI
par **richard bonnaire** pour obtenir
le grade de docteur ès-sciences

synthèse et étude physicochimique de quelques complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5

soutenue le 12 MARS 1973
devant la commission d'examen

m. h. normant. ____ président
m. g. pannetier. ____ examinateur
m. j. guerchais. ____ examinateur
m. l. sajus. ____ examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION

II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COMPLEXES OLEFINIQUES DES METAUX DE TRANSITION ET EN PARTICULIER DE L'IRIDIUM

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATIERES PREMIERES

IV - ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ACIDE HEXACHLOROIRIDIQUE(IV) ET LE CYCLOOCTADIENE-1,5. LE DI-μ-CHLORO BIS (η-CYCLOOCTADIENE-1,5) DIIRIDIUM(I)

V - ETUDE DE QUELQUES COMPLEXES DU TYPE DI-μ-ALCOXO BIS(η-CYCLOOCTADIENE-1,5)DIIRIDIUM(I) [(cod Ir OR)$_2$]

VI - ETUDE DE LA REACTION DU DI-μ-CHLORO BIS(η-CYCLOOCTADIENE-1,5) DIIRIDIUM(I) AVEC L'ALCOOL ALLYLIQUE. LE DI-μ-CHLORO BIS(η-CYCLOOCTADIENE-1,5)BIS(η-ETHER DIALLYLIQUE)DIIRIDIUM(I) ET LE CHLORO (η-CYCLOOCTADIENE-1,5)(η-PROPENE)IRIDIUM(I)

VII - ETUDE DE LA TRANSFORMATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS β-ETHYLENIQUES PAR LES COMPLEXES DE L'IRIDIUM AVEC LE CYCLOOCTADIENE-1,5

VIII - ETUDE DE LA REACTION DU CHLORURE D'ALLYLE AVEC LE DI-μ-CHLORO BIS (η-CYCLOOCTADIENE-1,5) DIIRIDIUM(I).LE CHLORO (η-CHLORURE D'ALLYLE) (η-CYCLOOCTADIENE-1,5)IRIDIUM(I) [cal cod Ir Cl]

IX ETUDE DE L'OXYDATION DU DI-μ-CHLORO BIS (η-CYCLOOCTADIENE-1,5) DIIRIDIUM(I)

X - LES COMPLEXES β-DICETONATO(η-CYCLOOCTADIENE-1,5)IRIDIUM(I).RELATIONS ENTRE PROPRIETES ET STRUCTURE

XI - CONCLUSION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548020_0013

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Cinétique Chimique de l'Université de PARIS VI, sous la direction de Monsieur le Professeur PANNETIER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Que Monsieur le Professeur NORMANT, Membre de l'Institut, qui m'honore en présidant ce Jury soit assuré de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur GUERCHAIS et Monsieur SAJUS ont bien voulu faire partie du Jury chargé d'examiner ce travail; je les en remercie vivement.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur P. FOUGEROUX pour la part qu'il a prise à ce travail et pour l'amitié dont il m'honore.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BASSELIER et Madame N. PLATZER pour le précieux concours qu'ils m'ont apporté.

Que Monsieur E. DORME et tout le personnel du Laboratoire de Microanalyse veuillent croire en ma gratitude, ainsi que Monsieur le Professeur FEAUTRIER et le personnel de l'Atelier d'Informatique pour leur aide efficace et constante.

Je tiens d'autre part à exprimer ma gratitude à Monsieur DUVAL, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et à tout le personnel du Laboratoire de Recherches Microanalytiques, pour avoir guidé mes débuts dans la Recherche.

Je remercie également les membres du Groupe CONCOORD, dont les remarques et les conseils me furent toujours bénéfiques.

Enfin je ne saurais oublier tous mes amis, chercheurs et techniciens, du Laboratoire et plus particulièrement Messieurs C. POTVIN, J.M. BREGEAULT, A. DEREIGNE, J.M. MANOLI, F. BOZON, A. CHATALIC, D. LACOCCA et J. BANCHET dont l'aide et les conseils me furent toujours précieux.

A mes Parents

INTRODUCTION

Les complexes de l'iridium avec les oléfines forment une famille de composés encore assez mal connus. Ceci bien que leur intérêt comme catalyseurs ou en tant qu'intermédiaires réactionnels s'affirme de jour en jour. Le but de ce travail est de présenter quelques complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène -1,5, d'en étudier les propriétés physicochimiques et d'en tirer des renseignements sur la liaison métal - oléfine.

Une première partie bibliographique nous permet de présenter les complexes oléfiniques des métaux de transition dans leur ensemble et de faire le point sur les caractéristiques majeures de ceux du palladium, du platine, du rhodium et surtout de l'iridium. Nous y avons inclu l'essentiel des données et des discussions que nous avons utilisées dans nos travaux.

Le second chapitre rassemble les caractéristiques principales des méthodes physicochimiques que nous avons employées dans l'étude des complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène - 1,5. Nous y avons été volontairement concis dans le cas des techniques courantes. Ce chapitre comporte également des renseignements sur les matières premières que nous avons utilisées.

Les sept chapitres suivants présentent nos résultats quant à la synthèse et à l'étude physicochimique de quelques complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène -1,5. Le quatrième étant plus particulièrement consacré à l'activité catalytique de quelques uns d'entre eux dans la transformation d'alcools β- insaturés et le septième à l'étude de l'influence des facteurs électroniques sur les propriétés physicochimiques dans la famille des complexes [cod Ir β-dicet] .

Un dernier chapitre présentera nos conclusions sur cette étude, en particulier sur la nature de la liaison iridium - cyclooctadiène-1,5 et, par extension, sur celle de la liaison métal - oléfine.

Nous avons cherché à nous conformer dans ce travail aux recommendations de l'Union Internationnal de Chimie Pure et Appliquée en ce qui concerne la nomenclature [1]. Nous avons cependant conservé quelques noms courants afin de ne pas alourdir le texte, par exemple norbornadiène plutôt que bicyclo [2.2.1] heptadiène -2,5.

Le tableau I-1 présente l'essentiel des abréviations employées dans ce travail. En ce qui concerne la nomenclature, rappelons qu'une oléfine liée à un métal est désignée par le préfixe hapto et caractérisée par le symbole η (lettre grecque eta), plutôt que par la lettre grecque pi (π), à la suite de la proposition de COTTON[2], modifiée par la Commission de la Nomenclature de l'I.U.P.A.C.

En cas d'ambiguité, le symbole η est suivi des numéros des atomes de carbone liés au métal.

Tableau I-1 : Abréviations et symboles utilisés dans ce travail.

acac	:	anion pentanedione -2,4 ato
A.T.G.	:	analyse thermogravimétrique
ba	:	anion phényl-1 butanedione-1,3 ato
bta	:	anion phényl-1 trifluoro-4,4,4 butanedione-1,3 ato
cal	:	chlorure d'allyle, chloro-3 propène
C.C.M	:	Chromatographie en couche mince
cod	:	cyclooctadiène-1,5
cp	:	anion cyclopentadiényle, $C_5 H_5^-$
dbm	:	anion diphényl-1,3 propanedione-1,3 ato
δ	:	déplacement chimique en R.M.N.
δ	:	vibration infrarouge de déformation
β -dicet	:	anion β-dicétonato
DO	:	densité optique
L.DOPA	:	dihydroxyphénylalanine, forme lévogyre
dpm	:	anion tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5 ato
eda	:	éther diallylique
η	:	symbole caractérisant la fixation sur un métal d'un composé organique par ses atomes de carbone
η allylique	:	anion $C_3 H_5^-$ fixé à un métal par les atomes de carbone 1 et 3
F =	:	température de fusion
F (R)	:	fonction de KUBELKA-MUNK
F_R	:	Test F sur le coefficient de corrélation
F_χ	:	Test F pour l'addition d'un terme supplémentaire
hfa	:	anion hexafluoro-1,1,1,5,5,5 pentanedione-2,4 ato
	:	longueur d'onde
liaison μ	:	ancienne dénomination de la composante de symétrie σ d'une liaison métal-oléfine

liaison σ	: liaison ne présentant pas de noeud de densité électronique dans la direction métal-coordinat
liaison π	: liaison présentant un noeud de densité électronique dans la direction métal-coordinat
μ	: symbole correspondant à des groupements servant de pont entre deux parties d'un complexe
nbd	: bicyclo (2.2.1.) heptadiène-2,5
nm	: nanomètre
ν	: vibration infrarouge (d'élongation)
ν	: fréquence de vibration exprimée en cm^{-1}
$OA\bar{c}$	: anion acétato
P.C.P.V.	: analyse chromatographique des gaz de pyrolyse
ppm	: unité de déplacement chimique en R.M.N.
π	: orbitale moléculaire d'une oléfine, présentant un noeud de densité électronique selon l'axe carbone – carbone
π^*	: orbitale π antiliante
R_∞	: réflectance d'une couche d'épaisseur infinie (quelques mm)
R	: coefficient de corrélation
σ	: échelle caractérisant les effets électroniques des groupements organiques
tcne	: tétracyano-1,1,2,2 éthylène
tfa	: anion trifluoro-1,1,1 pentanedione -2,4 ato
tta	: anion trifluoro-4,4,4 (thiényl-2)-1 butanedione-1,3 ato
TMS	: tétraméthylsilane, $Si(CH_3)_4$
p-tol	: para toluidine
U.V.-visible	: ultraviolet-visible

CHAPITRE 2

mise au point bibliographique sur les complexes oléfiniques des métaux de transition et en particulier de l'iridium.

A rappel historique

A I découverte des complexes métal-oléfine

La découverte de la possibilité d'établissement d'une liaison chimique entre une oléfine et un élément de transition constitue une étape importante de la Chimie en général et de la Chimie Organométallique en particulier.

C'est en 1827 que le chimiste danois ZEISE[3,4] obtint par action de l'éthanol sur le chlorure de platine (II), le sel :
$K[(C_2H_4)\ Pt\ Cl_3]$, $2\ H_2O$ (sel de ZEISE). Indépendamment, BERZELIUS[5] découvrit à la même époque un composé qu'il identifia à celui de ZEISE quelques années plus tard[6].

La présence d'éthylène dans la molécule fut démontrée par synthèse directe à partir de l'oléfine par BIRNBAUM[7]. Quelques autres études furent entreprises au cours du dix-neuvième siècle, mais elles restèrent rares et sans lendemain. Citons, en particulier, les travaux de SADTLER[8,9] qui étudia les complexes de l'iridium analogues au sel de ZEISE. Il obtint des produits de composition incertaine, voisine de [10]

$IrCl_2$, (C_2H_4), $2\ KCl$, $x\ H_2O$

$IrCl_2$, (C_2H_4), NH_4Cl, H_2O ou $NH_4\ [IrCl_3\ (C_2H_4)], H_2O$

$IrCl_2$, (C_2H_4), $2\ NH_4Cl$ ou $(NH_4)_2[IrCl_4(C_2H_4)_2]$

De nombreuses années passèrent ensuite sans que ces recherches soient développées. Une des raisons profondes de cette mise à l'écart était sans nul doute la difficulté de rendre compte, avec les théories existantes de la formation d'une liaison entre un métal et une oléfine. Ces composés restaient des curiosités.

Vers les années 1950 deux évènements vinrent bouleverser cet état de chose :

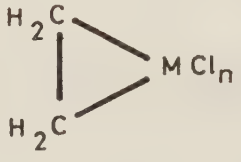
. La découverte fortuite du ferrocène $[cp_2Fe]$ en 1951[11];

. La proposition d'un modèle de la liaison métal - oléfine par DEWAR[12] et CHATT et DUNCANSON[13].

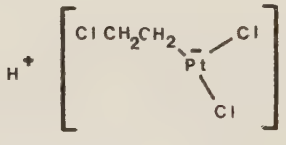
A2 nature de la liaison métal-oléfine

Il était rapidement apparu que la double liaison intervenait dans l'union de l'oléfine au métal[14], mais, si par leurs propriétés les complexes ne différaient pas des autres composés de coordination[15], le coordinat ne possédait pas de paire libre d'électrons.

Parmi les modèles proposés citons celui de HANTZCH[16] :

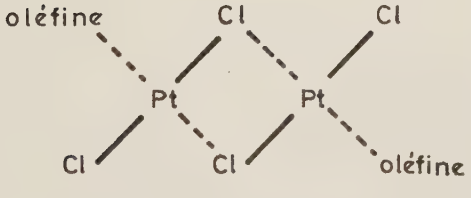


et celui de DREW, PINKARD, WARDLAW et COX[17] :

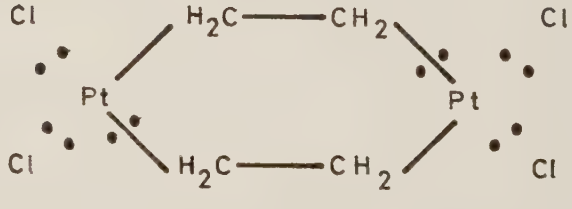


analogue aux sels d'ammonium (pour lesquels ils postulaient la présence de groupes NH_3Cl).

La nature dimère de certains complexes ayant été mise en évidence[18], deux autres types de structures furent avancés :

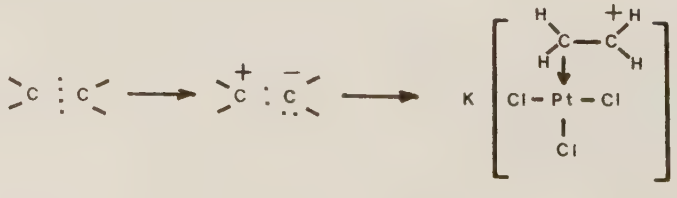


(référence 19)

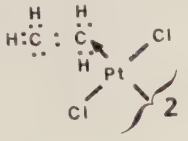


(référence 20)

La nécessité de l'existence d'une paire libre d'électrons conduisit également à des modèles où l'oléfine subissait une polarisation complète avant la coordination, ce qui faisait écrire[21] :



Ce modèle était critiquable car il ne laissait que six électrons autour d'un des carbones. Pour obvier à cet inconvénient, un modèle analogue mais dans lequel le platine était donneur d'électrons fut proposé par STIEGMAN[22], ce n'était cependant pas concluant :



Une meilleure approche des phénomènes réels fut introduite par HEL'MAN[23], mais elle ne fut pas comprise. A la suite de ses observations sur le fort effet trans de l'éthylène, elle postula que le platine agissait d'abord comme donneur d'électrons vis-à-vis de l'oléfine. La charge positive acquise ainsi par le métal le rendait plus apte à accepter les électrons de l'éthylène. Ceci correspondait à la formation d'une liaison covalente à quatre électrons.

Des structures faisant appel à la résonnance furent également proposées[24], mais à l'époque de la première revue sur les composés oléfiniques des métaux[25], en 1941, aucune théorie n'était satisfaisante.

C'est seulement lorsque DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13] proposèrent le modèle qui est encore utilisé de nos jours, que cette liaison métal-oléfine perdit de son mystère.

Dans le cas des complexes oléfiniques de l'argent(I), DEWAR[12] postule la présence d'un nouveau type de liaison résultant de l'existence simultanée :

d'une liaison "μ" (moléculaire), de symétrie de type σ , formée par le recouvrement d'une orbitale vacante 5s de l'argent avec l'orbitale pleine π -2p de l'oléfine (figure II-1_a) ;

et d'une liaison "π" formée par le recouvrement d'une orbitale pleine 4d du métal avec l'orbitale antiliante libre π^* -2p de l'oléfine (figure II-1_b) (rétrocoordination).

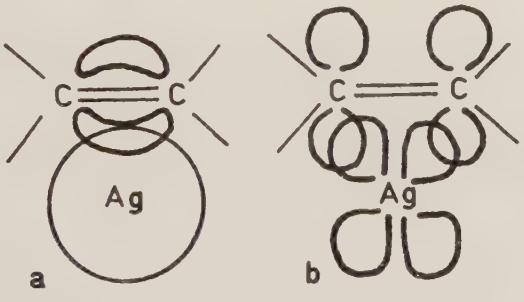


Figure II-1 : Modèle de DEWAR (référence 12)

a) liaison μ (moléculaire) de symétrie σ
b) liaison π de symétrie π

L'établissement de la liaison π tend à diminuer la densité de charge négative sur le métal, résultant de la formation de la liaison "μ".

Ce modèle expliquait, en particulier, que ce type de complexes est formé préférentiellement par les éléments de transition situés à la fin de la période, car ils disposent d'orbitales d utilisables.

CHATT et DUNCANSON[13] adaptèrent ce modèle au cas des dérivés du platine (II). La liaison σ est formée par recouvrement d'une orbitale hybride $5d6s6p^2$ de l'atome de platine avec l'orbitale π de l'oléfine et celle du type π , par recouvrement de l'orbitale pleine 5d du métal avec l'orbitale antiliante π^* de l'oléfine. Un meilleur recouvrement peut être d'ailleurs rendu possible par l'utilisation d'une orbitale hybride dp (figure II-2).

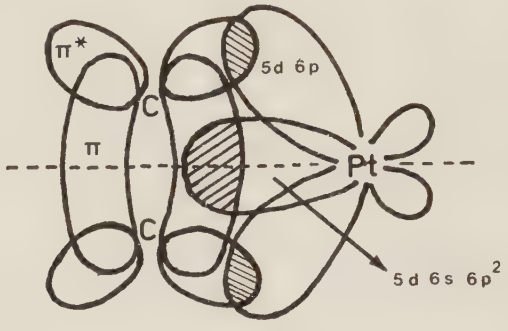


Figure II-2 : Modèle de CHATT et DUNCANSON (référence 13)

Ce modèle a permis de rendre compte d'une manière satisfaisante de l'existence et des propriétés des complexes oléfiniques des métaux de transition. Il a également été appliqué au cas de la liaison alcyne - métal et a été confirmé par les quelques calculs théoriques existants[26,27,28]

A3 développements récents de la chimie des complexes oléfiniques des métaux de transition et principalement de l'iridium

A partir du moment où la liaison métal - oléfine a pu être expliquée par les théories classiques de la liaison chimique, l'étude des complexes oléfiniques des métaux de transition s'est développée très rapidement.

Les revues bibliographiques[29-34] et les livres[35-39] qui paraissent régulièrement attestent de la vitalité de ce domaine de la Chimie Organométallique. Ils révèlent qu'une grande partie des études ont trait à des dérivés des métaux du groupe VIII et particulièrement des platinoïdes. Ceci résulte d'une part de ce qu'ils possèdent de nombreux électrons d (condition favorable à l'établissement de la liaison de rétrocoordination π) mais également au fait qu'un certain nombre de ces complexes présentent un intérêt en catalyse.

Dans le cas des platinoïdes, si la chimie des dérivés oléfiniques du palladium et du platine est particulièrement développée, pour les autres métaux de cette famille et notamment le rhodium et l'iridium, les essais de synthèse sont longtemps restés infructueux.

Remarquons dès maintenant qu'il est intéressant, pour obtenir des complexes plus stables, d'utiliser une oléfine chélatante comme le cyclooctadiène-1,5, qui se complexe dans la forme bateau (figure II-3).

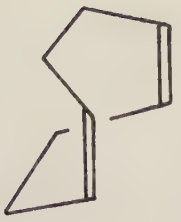


Figure II-3 - Forme bateau du cyclooctadiène-1,5

C'est ainsi qu'en 1957, CHATT et VENANZI[40] tentèrent de synthétiser des complexes du cyclooctadiène-1,5, avec le rhodium, l'iridium, le ruthénium et l'osmium. On connaissait alors des complexes du cyclooctadiène -1,5 avec l'argent(I), le cuivre(I), le palladium(II) et le platine(II). En opérant dans les conditions classiques, c'est-à-dire en traitant par le cyclooctadiène-1,5 une solution éthanolique du chlorure métallique, à l'ébullition, ils ne purent obtenir un produit défini que dans le cas du rhodium. Ce composé a été identifié comme étant le di-μ-chloro bis (η -cyclooctadiène-1,5)dirhodium(I), $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$. Ils en ont fait dériver toute une famille de complexes, présentés figure II-4.

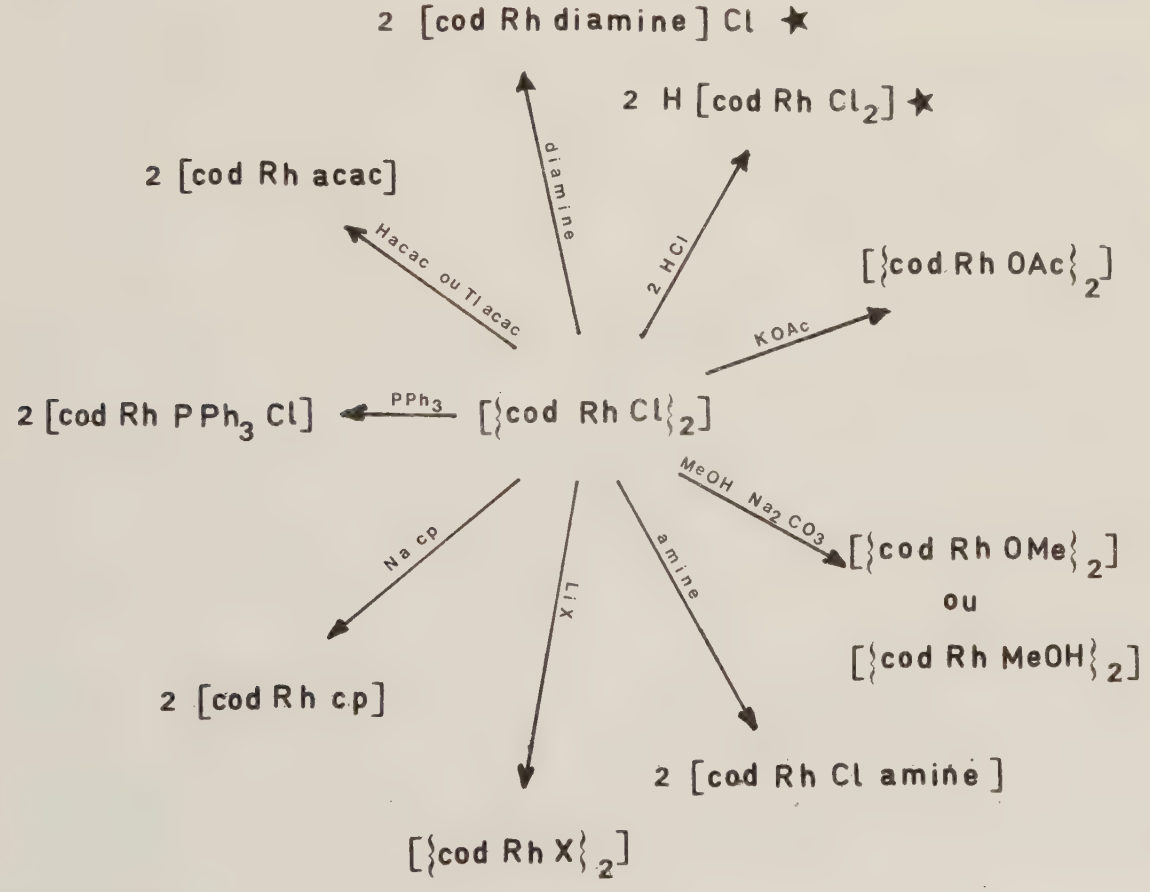


Figure II-4 : Tableau synoptique des composés préparés par CHATT et VENANZI (référence 40)

★ instable

En 1964 on ne connaissait des complexes du cyclooctadiène-1,5 qu'avec les éléments encadrés dans la figure II-5 et l'iridium semblait avoir un comportement spécial.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Figure II-5 : Eléments (encadrés) pour lesquels étaient connus des dérivés du cyclooctadiène-1,5 en 1964

ROBINSON et SHAW[41,42], réexaminant alors l'action du cyclooctadiène-1,5 sur l'acide hexachloroiridique(III), H_3IrCl_6, dans l'éthanol à l'ébullition, obtinrent avec un bon rendement (70 %) le complexe di-μ-chloro dichloro bis (η -cyclooctadiène-1,5)dihydrido diiridium(I), $[(cod\ Ir\ HCl_2)_2]$.

A partir de ce complexe ils synthétisèrent les composés indiqués dans la figure II-6.

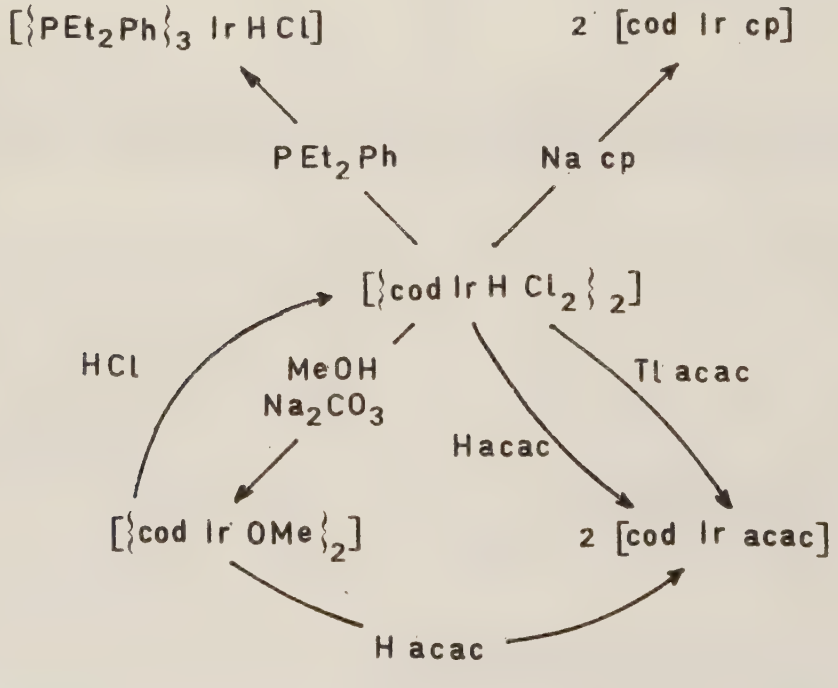


Figure II-6 : Tableau synoptique des complexes préparés par ROBINSON et SHAW (références 41 et 42)

Le complexe $[(cod\ Ir\ HCl_2)_2]$ fut repréparé indépendamment peu de temps après par RINEHART et LASKY[43].

SCHRAUZER et DEWHIRST[44] synthétisèrent un autre complexe oléfinique [duroquinone Ir HCl_2] dans la même période. Enfin le composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, homologue du complexe du rhodium de CHATT et VENANZI[40] fut obtenu par WINKHAUS et SINGER[45]. Ils avaient repris le mode opératoire de ROBINSON et SHAW[41,42], mais en utilisant comme milieu réactionnel un mélange eau - éthanol. Leur matière première était soit l'acide hexachloroiridique(IV), H_2IrCl_6, soit l'hexachloroiridate(IV) de sodium, Na_2IrCl_6.

D'autres travaux ont montré depuis qu'il est également possible d'utiliser le cyclooctadiène-1,3[43], ce dernier s'isomérisant en cyclooctadiène -1,5 lors de la formation du complexe.

Les travaux de RINEHART[46] apportent des renseignements supplémentaires sur la réaction de synthèse du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$:

- le cours de la réaction est favorisé par un milieu hétérogène. Il opére donc dans des milieux eau - éthanol (1,7:1 en volumes) dans lesquels le cyclooctadiène-1,5 se démixte ;
- les résultats sont peu reproductibles. Il attribue ce fait à des variations dans les divers lots de composé de l'iridium utilisé comme matière première ;
- deux types de composés sont obtenus, l'un rouge sous forme de billes microcristallines (F=185°C-200°C), l'autre orange en cristaux (F= 199°C-202°C), ce dernier fournissant la meilleure analyse élémentaire;
- le produit obtenu est considéré comme analogue au composé $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$, "sur la base des spectres de R.M.N. et des diagrammes de diffraction X".

Il est possible de transformer le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ en composé $[(cod\ Ir\ HCl_2)_2]$ par addition-oxydante de chlorure d'hydrogène[45].

Après ces travaux la chimie des composés oléfiniques de l'iridium a connu un développement rapide. Les oléfines employées sont principalement des diènes chélatants : norbornadiène[45], hexachloro-norbornadiène[47], dérivés du "benzène de DEWAR" (bicyclo [2.2.0] hexadiène-2,5)[48]. Il a cependant été possible de synthétiser des complexes de monooléfines ou de diènes non chélatants : cyclohexadiène, diméthyl-2,3 butadiène-1,3, cycloheptène, cyclooctène[45].

Lorsque la double liaison est activée par des groupements électroattracteurs, la stabilité du complexe est accrue. Notons que dans ce cas le modèle de la liaison se rapproche d'un modèle "métallocyclopropanique", car ainsi que l'indique le diagramme de la figure II-7[49], l'existence de groupements électroattracteurs, cyano en l'occurence, conduit à une diminution de l'interaction orbitale π-orbitale d, donc à un affaiblissement de la liaison σ, mais favorise l'interaction orbitale π^*-orbitale d, donc la rétrocoordination.

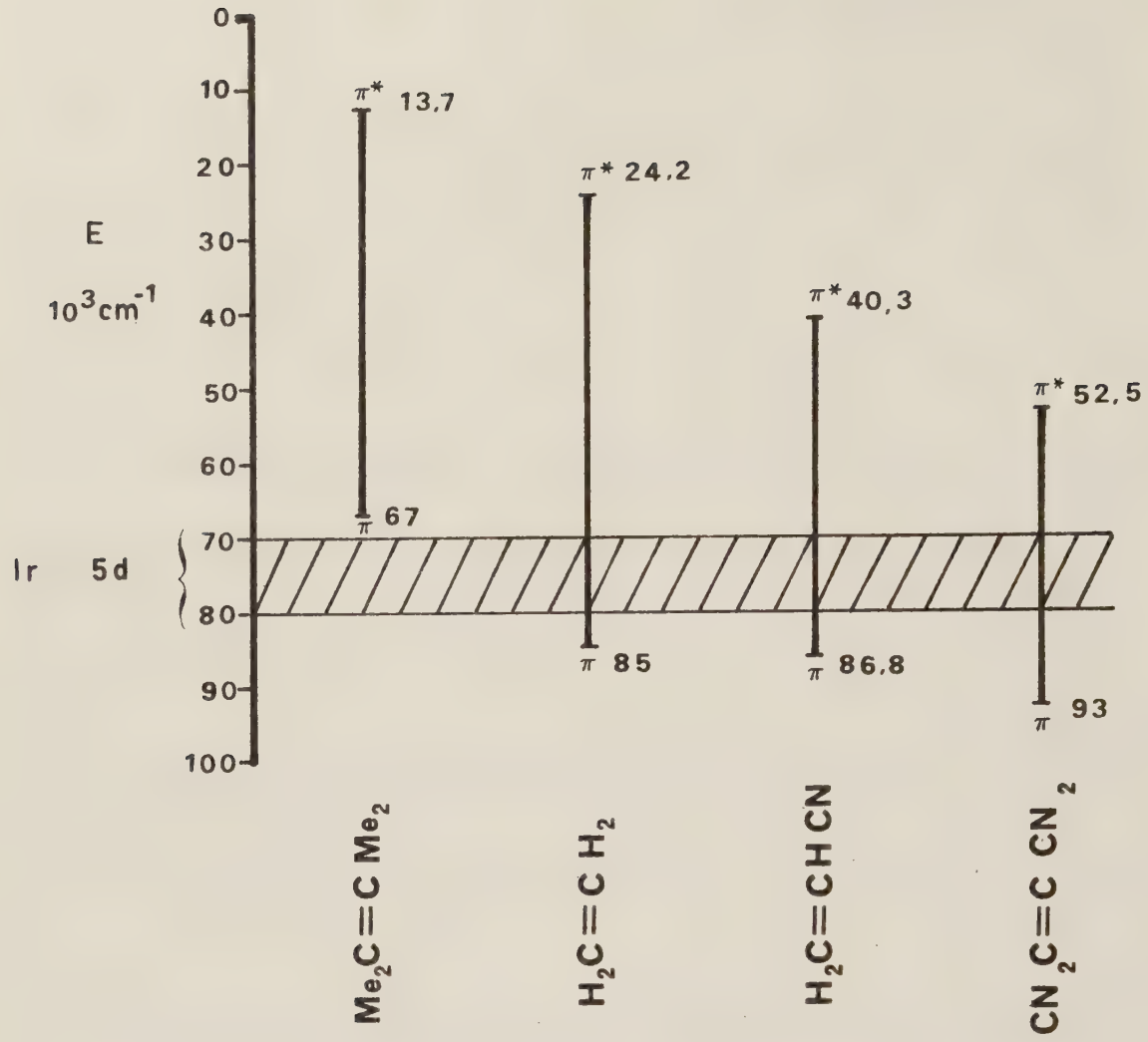


Figure II-7 : Schéma présentant les énergies relatives, en milliers de cm^{-1}, avant complexation, des orbitales de l'iridium et des coordinats : tétraméthyléthylène, éthylène, acrylonitrile et tétracyano éthylène (tcne).

A la limite on peut considérer que l'on a un cycle à trois atomes, voisin de celui de l'oxirane ou du thiirane. L'accroissement constaté de la stabilité dans la série présentée figure II-7 indique que, dans le cas de l'iridium, c'est la composante π de la liaison qui est la plus importante pour la stabilité.

Parmi les complexes d'oléfines ainsi activées citons ceux des cyano-oléfines[49-54], des fluoro et chlorooléfines [55,56,57]...

Signalons également les complexes dans lesquels l'oléfine est le cyclopentadiène ou ses dérivés de substitution[58-61], et ceux où l'oléfine est un dérivé allénique[62].

Les complexes iridium - oléfines ont été également étudiés du point de vue physicochimique. Ainsi l'action de coordinats donneurs d'électrons sur le composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ conduit à la formation de dérivés mono-

mères [cod Ir Cl L]. De tels systèmes ont été étudiés par R.M.N. en particulier par VOLGER et coll.[63,64], notamment dans le cas ou L est PPh_3 et $AsPh_3$. L'action de $P(OPh)_3$ a été étudiée par ROBINSON[65].

En général, les complexes oléfiniques de l'iridium présentent une coordinance quatre ou six, mais on connait également des dérivés pentacoordinés : [cod Ir H $(PPh_3)_2$] [66], [C_2F_4 Ir Cl $(PPh_3)_3$] [67], [cod Ir Me $(PPh_3)_2$] [68] et [oléfine Ir H CO $(PPh_3)_2$] [69].

Les complexes plans carrés ont la possibilité de fixer d'autres coordinats pour atteindre une coordinance supérieure. L'obtention d'une coordinance six correspond à une addition oxydante : passage du degré d'oxydation formel (I) à (III). Ces réactions ont fait l'objet de diverses études : addition de SO_2[70], additions oxydantes sur le complexe [$(C_8H_{14})_3$ Ir Cl CO][71], addition d'acides de LEWIS sur [cod Ir cp][72,73].

Un autre caractère important de la chimie de ces complexes est la possibilité d'attaque par des agents nucléophiles qui peuvent alors réagir avec deux sites : le métal ou les atomes de carbone de la double liaison activée[74].

Signalons, enfin, l'existence de dérivés oléfiniques cationiques. Ils sont isolés sous forme de sels avec des anions volumineux (BF_4, BPh_4, ClO_4, PF_6 ...). Citons plus particulièrement les dérivés du type [cod M Y] [BF_4] (M = Pd ou Pt)[75,76], et ceux résultant de l'action sur [$(cod\ M\ Cl)_2$] (M = Rh ou Ir), de coordinats neutres (amines, phosphines, arsines) dans un solvant ionisant[77,78].

Pour conclure nous dirons que des complexes de l'iridium avec l'éthylène ont été mis en évidence, mais ils ne sont stables qu'à basse température[79], ou bien lorsque la molécule contient le coordinat $SnCl_3^-$ qui stabilise la liaison métal-oléfine[80]. Il faut noter que l'éthylène, dans ces complexes comme dans les complexes analogues, peut tourner autour de l'axe de la liaison métal-double liaison, l'énergie de la barrière de rotation étant d'environ 10 kcal $mole^{-1}$ (évaluée par R.M.N.). Des différences existent entre les dérivés éthyléniques de l'iridium et du rhodium. C'est ainsi que le complexe [$((C_2H_4)_2$ Rh $Cl)_2$] a une structure coudée autour du pont chlore alors que le composé analogue de l'iridium est plan[81].

B — données structurales

eux sortes de renseignements sont à attendre des études structurales. Tout abord les données relatives à la disposition de l'oléfine dans la molécule, ais également des indications sur les perturbations apportées à la double aison par la coordination, qui doivent se traduire par des variations de a longueur. Rappelons que cette longueur est de 1,339 Å et celle d'une simple liaison C - C de 1,534 Å

B1 implications géométriques du modèle de DEWAR, CHATT et DUNCANSON

Le modèle de DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13] comporte des implications géométriques. C'est ainsi que la liaison de rétrocoordination π étant assurée par le recouvrement de l'orbitale π^* de l'oléfine avec une orbitale d, dans le cas d'un complexe plan carré (figure II-8) les orbitales disponibles pour ce faire sont : d_{xz}, d_{yz} et d_{xy}.

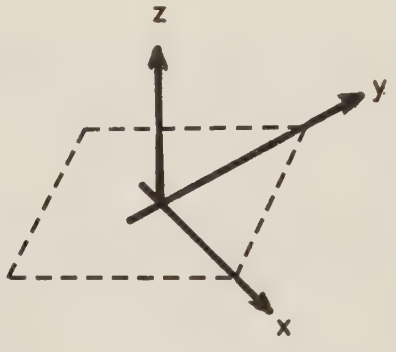


Figure II-8 : Orientation du trièdre de référence dans les complexes plans carrés.

Comme conséquence structurale, une oléfine telle que l'éthylène doit alors se trouver soit dans le plan du complexe, soit dans un plan perpendiculaire. Des considérations de recouvrement des orbitales et d'encombrement montrent que la disposition la plus favorable correspond à la présence de l'éthylène dans un plan perpendiculaire à celui de la molécule. C'est d'ailleurs la seule permettant l'utilisation d'une orbitale hybride dp_z, les autres orbitales p étant déjà utilisées. (Remarquons que nous trouvons là une justification de la rotation de l'éthylène autour de l'axe de la liaison, ainsi que de la barrière énergétique)[82].

B2 structures caractéristiques

Les études cristallographiques ont confirmé cette disposition des oléfines. Citons les résultats obtenus sur le sel de ZEISE[83,85] qui montrent que le platine présente une coordination plan carré, avec l'éthylène à 86° du plan $PtCl_3$ (figure II-9)

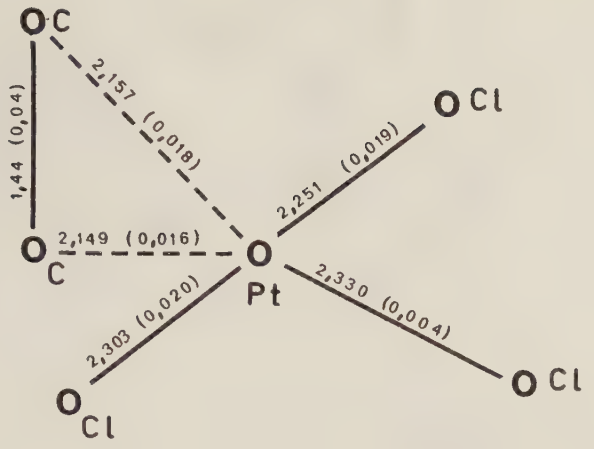


Figure II-9 : Structure du sel de ZEISE (références 83-85)

D'après la valeur de la longueur de la liaison C = C [85], la multiplicité de celle-ci serait abaissée de 2 à 1,5.

Du fait de la grande différence de numéro atomique entre le carbone et le métal central, les études cristallographiques donnent difficilement des informations précises sur la structure. Elles ne permettent pas de trancher avec certitude le problème d'un allongement éventuel de la double liaison lors de la coordination, qui traduirait un abaissement de la multiplicité de la liaison. On observe en effet des longueurs variant entre 1,33 Å et 1,53 Å, mais avec des incertitudes telles que la plupart des déterminations peuvent inclure les limites 1,34 Å ou 1,54 Å en prenant une fourchette d'erreur de trois écarts types. Dans le cas des travaux les plus précis, on constate que la variation de longueur est faible. Il est nécessaire pour avoir des résultats valables d'opérer à la température de l'azote liquide[86]. Cette méthode a été appliquée par BAENZIGER et collaborateurs[87,88] au cas du dichloro (η -norbornadiène) palladium(II), du di-μ-chloro bis(η -allyle)dipalladium(II) et du bis (η -benzène)chrome(0). Ils obtiennent alors des variations de longueur par rapport à l'oléfine libre très modérées : 0,03 Å pour le complexe η -diènique, 0,04 Å pour le complexe η -allylique et 0,02 Å pour le bis (η -benzène) chrome(0).

L'étude de la structure du sel de ZEISE par diffraction neutronique confirme ces résultats. HAMILTON, KLANDERMAN et SPRATLEY[89] trouvent en effet une longueur de la double liaison C = C égale à 1,354 Å.

La figure II-10 rassemble les paramètres géométriques du dichloro (η -norbornadiène)palladium(II).

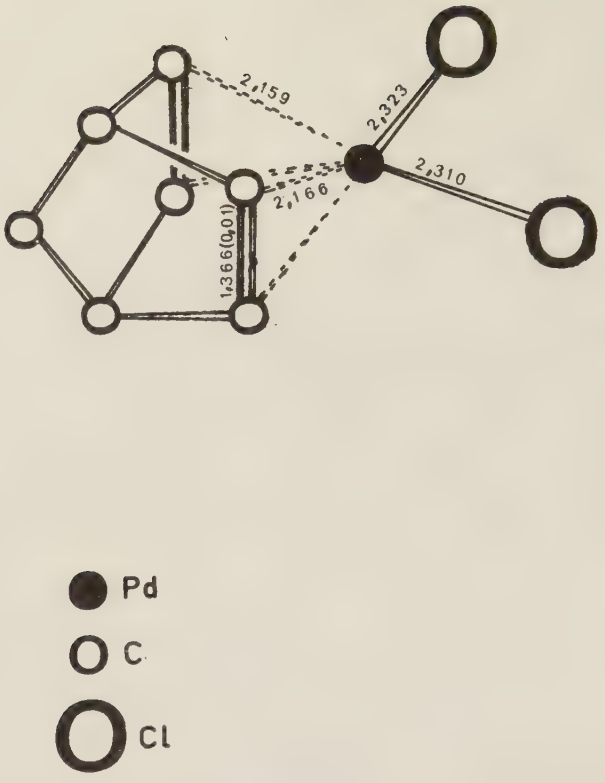


Figure II-10 : Structure du dichloro (η-norbornadiène) palladium(II) (références 87,88)

Les données structurales sur les complexes du cyclooctadiène-1,5 avec l'iridium sont rares. Nous avons relevé seulement deux études, relatives à des complexes pentacoordinés[90,91] (Figure II-11). A notre connaissance il n'y en a aucune sur des dérivés tétracoordinés. Nous donnerons donc quelques exemples de structures de complexes d'autres métaux, en particulier le cuivre[92] (figure II-12) et surtout le rhodium[93,94] (figures II-13 et II-14). Le tableau II-1 rassemble les données géométriques les plus caractéristiques de quelques complexes. Nous y remarquerons notamment les faibles variations des distances métal-double liaison.

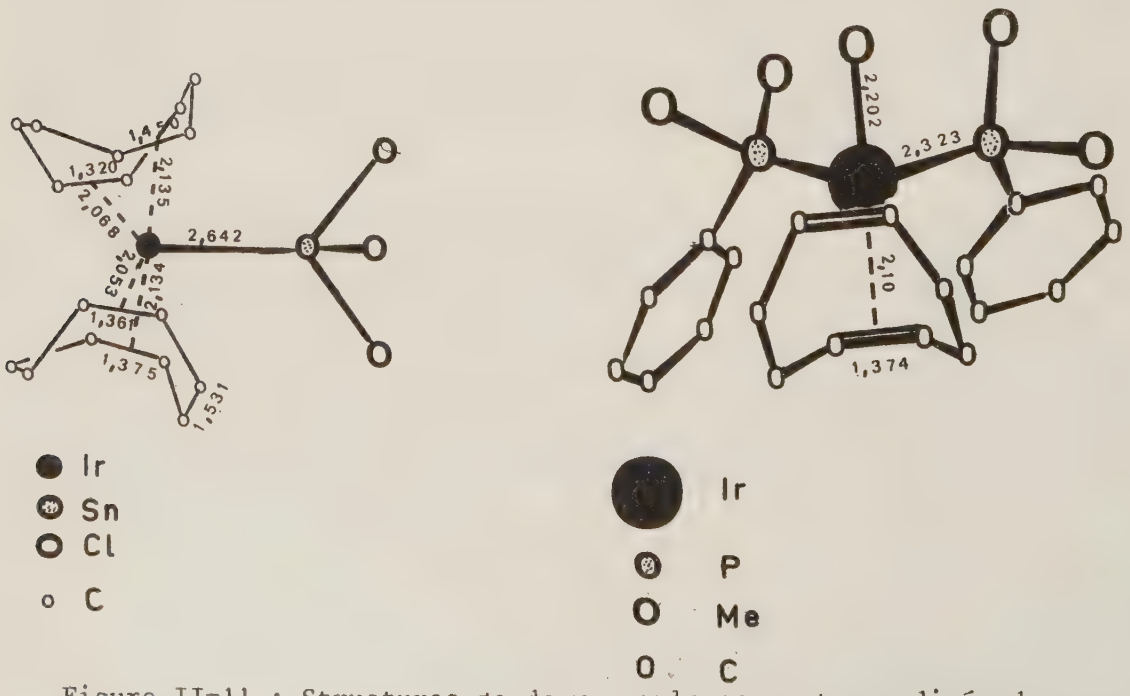


Figure II-11 : Structures de deux complexes pentacoordinés de l'iridium comportant un coordinat cyclooctadiène-1,5 (références 90,91)

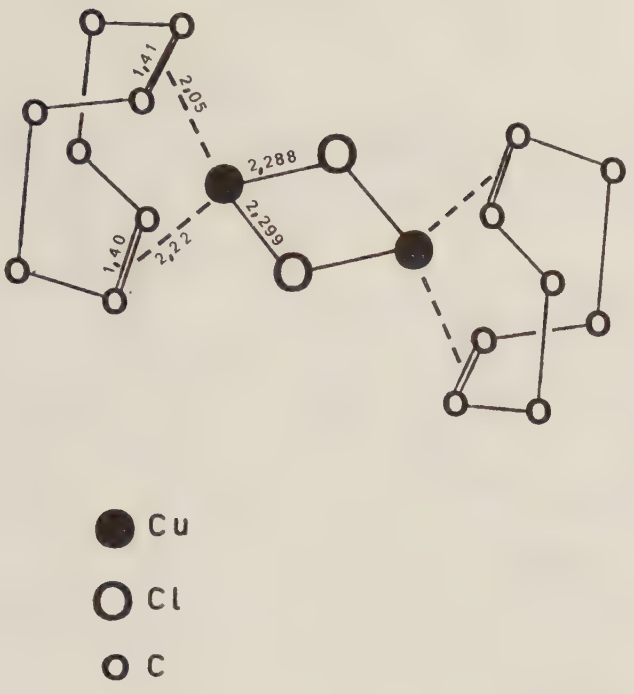


Figure II-12 : Structure du di-μ-chloro bis(η-cyclooctadiène-1,5) dicuivre (I) (référence 92)

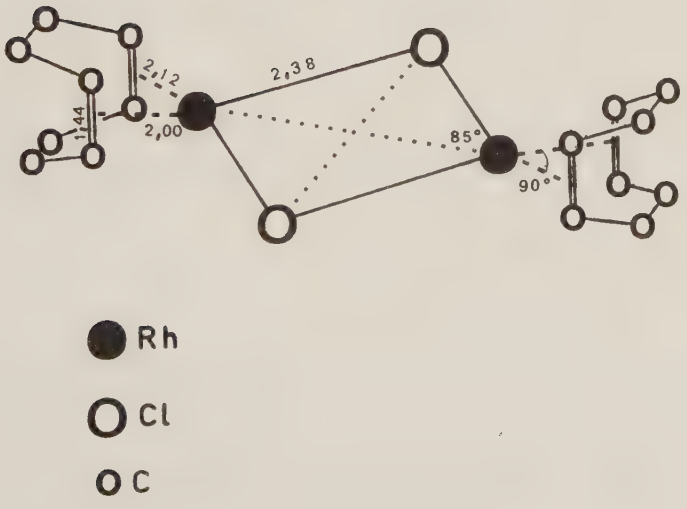


Figure II-13 : Structure du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) dirhodium(I) (référence 93)

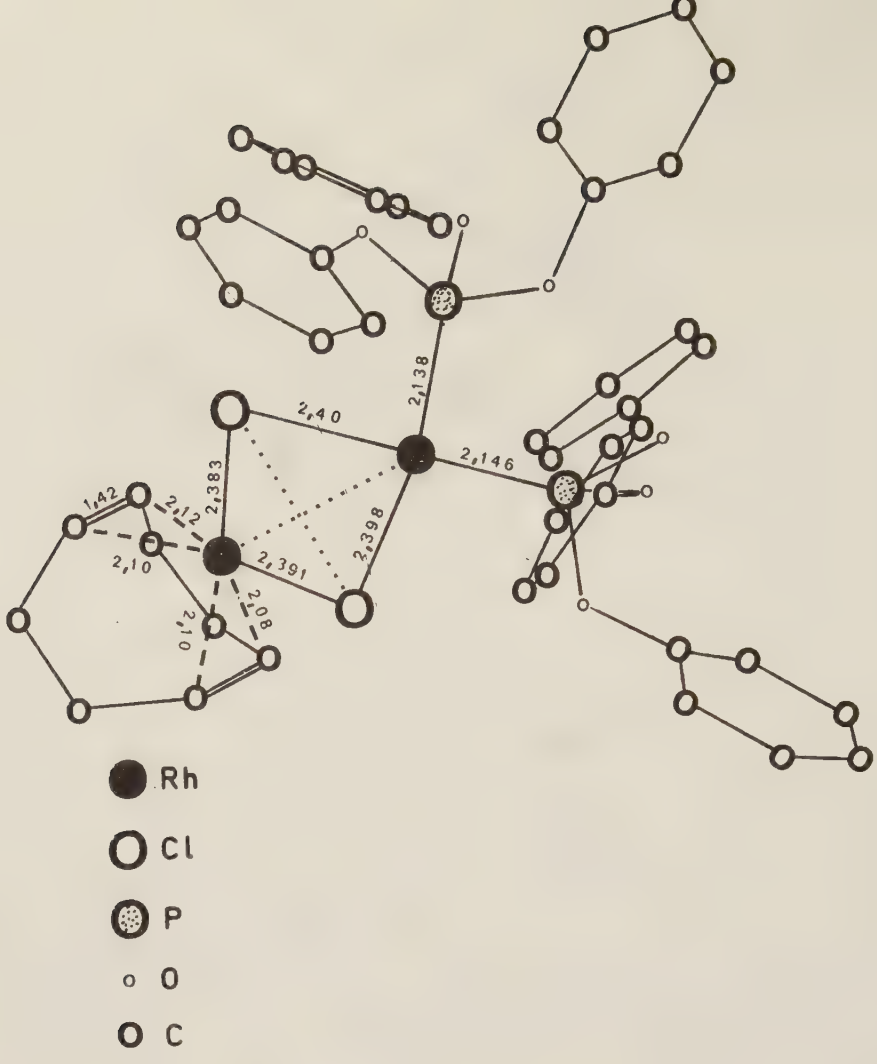


Figure II-14 : Structure du complexe [cod Rh_2 Cl_2 $(P(OPh)_3)_2$] (référence 94)

Composé	d C=C Å	Angle du pont chlore	d M-X Å	d M..M Å	d M-C Å	réf.
$[Rh_2(CO)_4Cl_2]$	—	124°	2,38	3,12	—	95
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$	1,44	180°	2,38	3,50	2,00	93
$[(cod\ Cu\ Cl)_2]$	1,41	180°	2,29	2,94	2,14	92
[nbd Pd Cl_2]	1,366	—	2,316	—	2,05	87,88
$[IrBr(CO)tcne(PPh_3)_2]$	1,51	—	2,51	—	2,01	96
$[cod\ Rh_2Cl_2(P(OPh)_3)_2]$	1,42	122,6°	2,39	3,14	1,98	94
$[(cod)_2\ Ir\ SnCl_3]$	1,38	—	—	—	2,10	90
$[cod\ Ir\ Me\ (PMe_2Ph)_2]$	1,37	—	—	—	2,10	91

Tableau II-1 : Données structurales caractéristiques de quelques complexes.

C — applications en catalyse homogène et réactions apparentées

'intérêt des complexes oléfiniques des métaux de transition est étroitement ié aux phénomènes de catalyse. Bien souvent un des actes d'une réaction ca- alytique comporte la fixation d'une oléfine sur un métal. L'intermédiaire insi formé est proche des complexes connus et leur étude est une source de enseignements sur les mécanismes de telles réactions. Dans certains cas le atalyseur peut être lui même un dérivé oléfinique.

'utilisation de complexes comme catalyseurs en milieu homogène conduit à ne meilleure sélectivité qu'en catalyse hétérogène[97].

a grande activité des composés des platinoïdes résulte essentiellement de eur non saturation du point de vue de la coordination.

ls peuvent ainsi :

- se lier aux liaisons multiples C = C et en provoquer l'activation ;
- former des liaisons métal-hydrogène et activer les liaisons C - H des molécules coordinées[98].

ombre d'entre eux sont en effet plans carrés et peuvent atteindre la coor- inance six en fixant les éléments d'une molécule[99] (addition oxydante). Le omportement de tel ou tel système est lié à la nature du couple oléfine- étal. Les composés des éléments de transition agissent comme des acides ous et, si la rétrocoordination π est plus importante que la liaison σ , 'oléfine est susceptible d'une attaque électrophile. Un choix correct des ubstituants permet donc d'agir sur le cours de la réaction[100].

es principales applications des composés des métaux de transition en cata- yse homogène ont fait l'objet de nombreuses revues[101-103]. Nous ne citerons ue quelques exemples d'applications faisant intervenir les platinoïdes et urtout le rhodium et l'iridium.

C I — isomérisation des oléfines

Deux mécanismes ont été proposés. L'un qui fait intervenir un complexe σ-alcoyle[104], l'autre qui fait appel à un complexe η-allylique[105]. Ils sont présentés figure II-15.

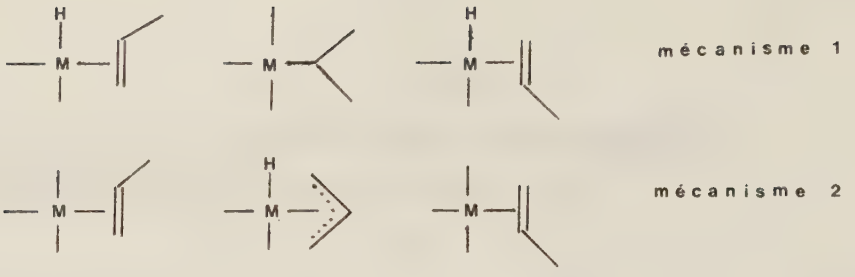


Figure II-15 : Mécanismes d'isomérisation des oléfines

Nous noterons que lors de la synthèse des dérivés $[(cod\ M\ Cl)_2]$ (M = Rh ou Ir), le cyclooctadiène-1,5 en excès est isomérisé en l'isomère -1,3, avec passage éventuel par un intermédiaire -1,4, hypothèse rejetée par RINEHART et LASKY[43]. Les travaux de MOSELEY, KANG et MAITLIS[106] sont en faveur du passage par un intermédiaire cyclooctényl (mécanisme 2 de la figure II-15).

2 hydrogénation des oléfines

Le mécanisme de l'hydrogénation des oléfines fait intervenir un complexe hydrido[107] (Figure II-16)

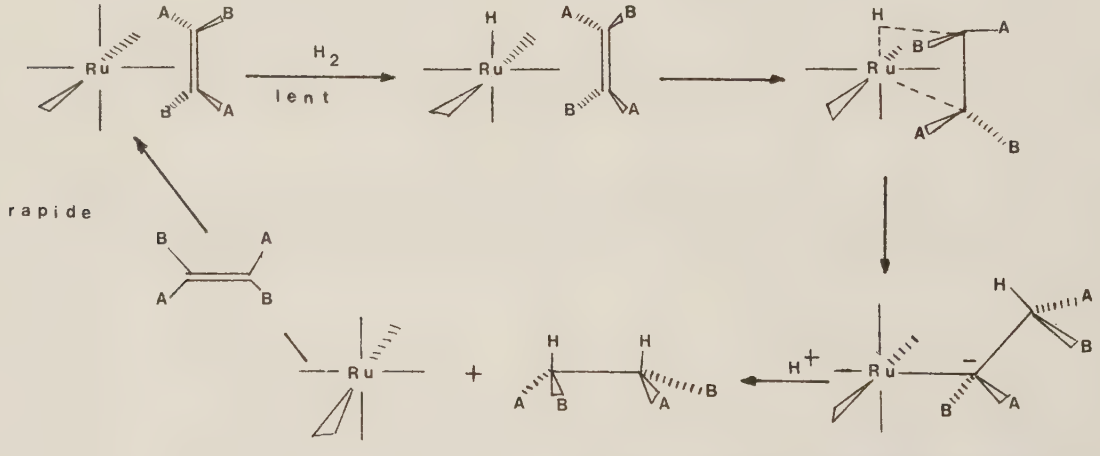
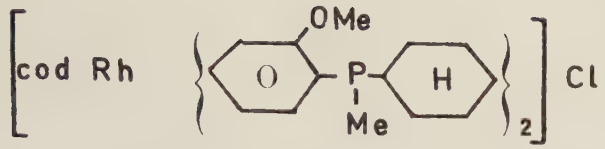


Figure II-16 : Mécanisme de l'hydrogénation de l'acide fumarique (référence 107)

Parmi toutes ces réactions, la possibilité d'obtention de composés asymétriques en utilisant des complexes optiquement actifs est à noter. C'est ainsi que KNOWLES, SABACKY et VINEYARD[108,109] obtiennent des acides aminés (L-phénylalanine et L-DOPA) avec des puretés optiques supérieures à 90 % par hydrogénation d'acides α-acylaminoacryliques en présence du complexe :



L'utilisation de diphosphines chirales a permis à KAGAN et DANG[110] d'obtenir une très grande stéréosélectivité dans ce type de réduction.

3 polymérisations

L'utilisation comme catalyseurs de complexes de métaux de transition permet d'atteindre une grande sélectivité[111]. Le mécanisme fait intervenir une insertion et le passage par un intermédiaire à liaison σ[98] (figure II-17).

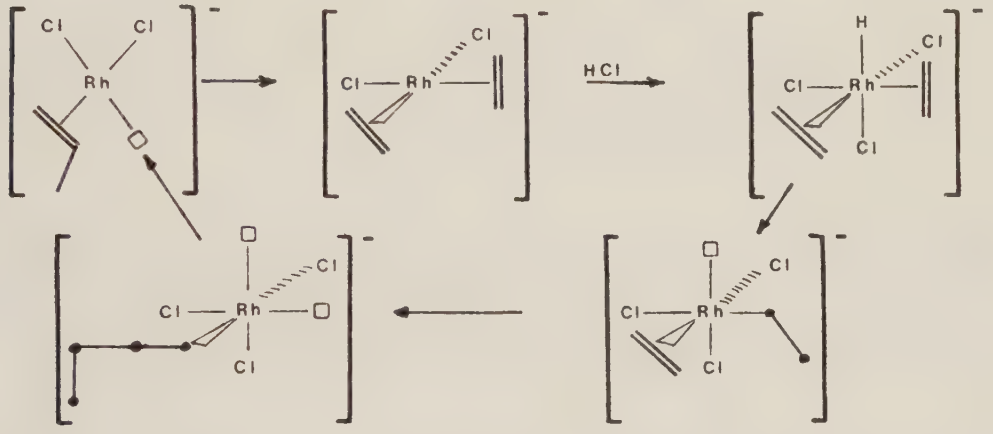


Figure II-17 : Mécanisme de polymérisation de l'éthylène (référence 98)

L'important est la valence (I) du métal et les complexes oléfiniques, en particulier ceux du cyclooctadiène-1,5, où cette valence est stabilisée, sont de bons catalyseurs sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un agent réducteur[46].

Remarquons qu'il existe de grandes différences de comportement entre complexes analogues du rhodium et de l'iridium. Par exemple les complexes chlorooléfiniques du rhodium sont d'excellents catalyseurs de polymérisation du butadiène-1,3 en trans-polybutadiène-1,4, alors que ceux de l'iridium ne le sont pas mais sont très actifs dans le cas de la polymérisation du norbornène avec ouverture du cycle.

C4 oxydation des oléfines

Nous ne pouvons pas passer sous silence l'obtention d'acétaldéhyde à partir d'éthylène selon le procédé WACKER-HOECHST, dont le mécanisme[112] est présenté figure II-18, du fait de l'importance industrielle qu'il a acquise ces dernières années.

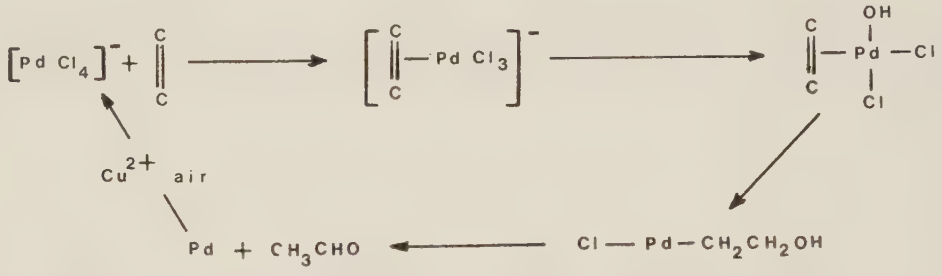


Figure II-18 : Mécanisme d'oxydation de l'éthylène par le procédé WACKER-HOECHST (référence 112)

Nous conclurons ce bref aperçu des grandes réactions catalytiques faisant intervenir des complexes oléfiniques des métaux de transition en signalant que si, souvent, les complexes du cyclooctadiène-1,5 sont trop stables pour être de bons catalyseurs, ils peuvent servir de modèles, ou même de précurseurs aux espèces catalytiques[113].

C5 autres réactions

Parmi les autres applications des dérivés oléfiniques des platinoïdes nous citerons seulement leur utilisation en synthèse organique, qui a fait l'objet d'une étude récente de TSUJI[114].

CHAPITRE 3

techniques expérimentales et matières premières.

Les techniques que nous avons utilisées dans cette étude ont servi principalement à l'identification et à la caractérisation des corps obtenus dans nos synthèses. Nous allons en rappeler brièvement les caractéristiques.

A — analyse thermogravimétrique

'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de poids d'un orps, au cours de son chauffage. Nous avons utilisé une thermobalance UGINE-YRAUD modèle B 60 (SETARAM).

'ensemble du mécanisme est placé dans une enceinte étanche, ce qui permet 'opérer dans des atmosphères variées et sous vide (l'ensemble étant relié un bâti comportant une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercu-e).

a montée linéaire en température est assurée par une régulation-programma-ion RT 64 (SETARAM) permettant également le maintien à température fixe.

ous avons en général opéré sur des prises d'essai de 40 à 90 mg. Les résul-ats sont confirmés par pesée de l'échantillon en début et en fin d'expé-ience à l'aide d'une balance analytique METTLER modèle H 16.

ans le cas des thermogravimétries en atmosphère d'azote, d'hydrogène ou 'oxygène nous opérons sous courant gazeux descendant, l'éloignement du four u fléau évite les perturbations dues aux courants de convexion. Les manipu-ations sous pression réduite sont effectuées sous vide dynamique (10^{-4} – 0^{-5} torr).

B — détermination du point de fusion

es points de fusion ont été déterminés par la méthode du tube capillaire, à 'aide d'un appareil BUCHY (modèle Docteur TOTTOLI). Ils ne sont pas corri-és.

C — chromatographie en phase vapeur (C.P.V.)

es produits liquides ou gazeux ont été étudiés par chromatographie en phase apeur avec un chromatographe INTERSMAT IGC 12M à deux colonnes, à détecteur catharomètre. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

D

couplage pyrolyse - chromatographie en phase vapeur (P.C.P.V.)

L'étude des produits gazeux de décomposition thermique des complexes apporte de précieux renseignements quant à la nature des coordinats qu'ils renferment. Parmi les moyens employés pour ce faire, nous ferons une mention particulière de l'analyse chromatographique des produits de pyrolyse. Cette technique est surtout employée dans les analyses de polymères. On en trouvera une description détaillée dans quelques revues[115,116].

Un de ses avantages réside dans la reproductibilité des chromatogrammes obtenus[117,118,119].

Nous avons utilisé un pyrolyseur GIRDEL 75PY1[120] couplé avec un chromatographe en phase vapeur INTERSMAT IGC 12M.(Figure III-1). L'échantillon est déposé sur une spirale de platine, directement ou à partir d'une solution ou d'une suspension. Ce filament est situé dans une enceinte, de faible volume pour éviter la dilution des gaz de pyrolyse, reliée au chromatographe par une aiguille pénétrant dans l'injecteur.

Grâce à un jeu de vannes le gaz vecteur circule, ou non, totalement, ou partiellement, par cette tête de pyrolyse. Après purge le filament de platine est porté très rapidement à une température prédéterminée et ceci pendant un temps réglable. La température de pyrolyse est maintenue constante par un système d'asservissement électronique. Les produits volatils sont alors analysés.

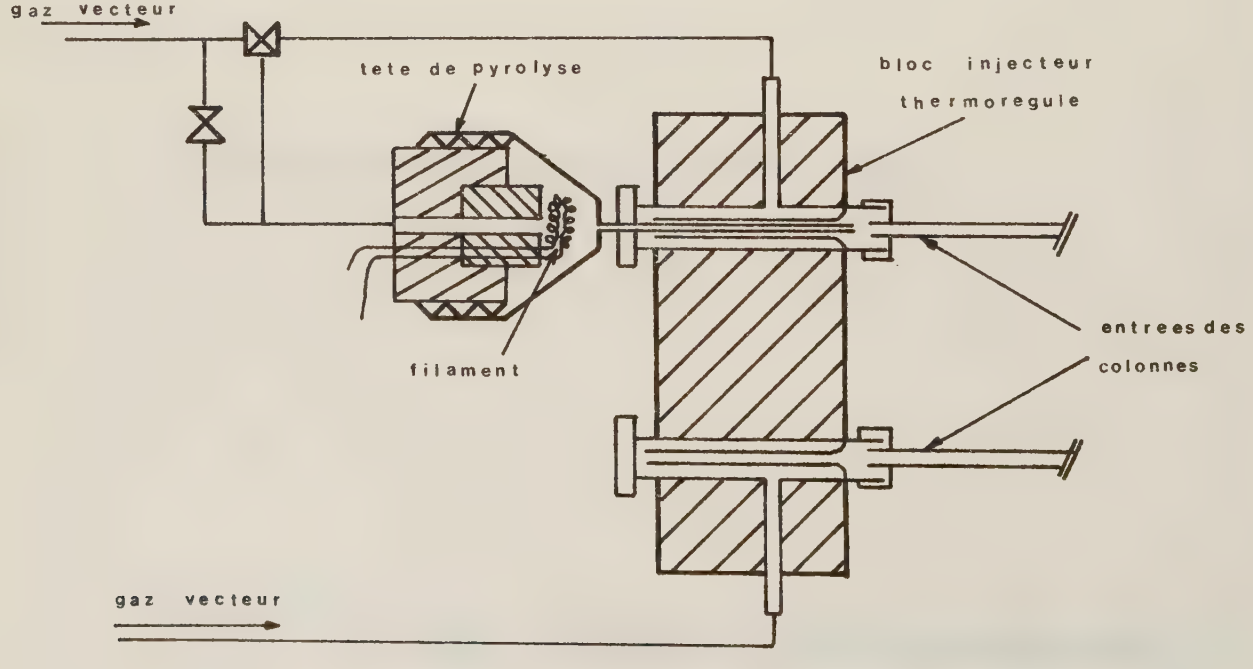


Figure III-1 : Schéma de principe du pyrolyseur.

E

spectrophotométrie infrarouge

es méthodes spectrophotométriques et, en particulier, la spectrophotométrie nfrarouge, nous ont été très utiles pour étudier les modifications apportées ux coordinats par la complexation.

ous avons obtenu les spectres entre 4000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} à l'aide de spec-rophotomètres PERKIN-ELMER modèles 521 et 457.

ous avons choisi de préparer nos échantillons par dispersion dans du bromu-e de potassium, puis pastillage sous pression. Nous avons opéré avec des astilles standard de diamètre 20 mm (1 mg à 10 mg de produit pour 1,1 g à ,5 g de KBr) et sur des micro-pastilles de diamètre 8 mm permettant d'opé-er sur des quantités plus faibles de produit (1 mg à 3 mg).

ous avons vérifié que cette technique de pastillage sous pression n'apporte as de modification, en comparant pour quelques cas les spectres avec ceux btenus à partir d'échantillons dispersés dans la vaseline entre lames de romure de potassium.

es spectres ont été enregistrés à température ambiante (30°C-50°C) et éga-ement à basse température (azote liquide) à l'aide d'une cellule construi-e au Laboratoire (Figure III-2).

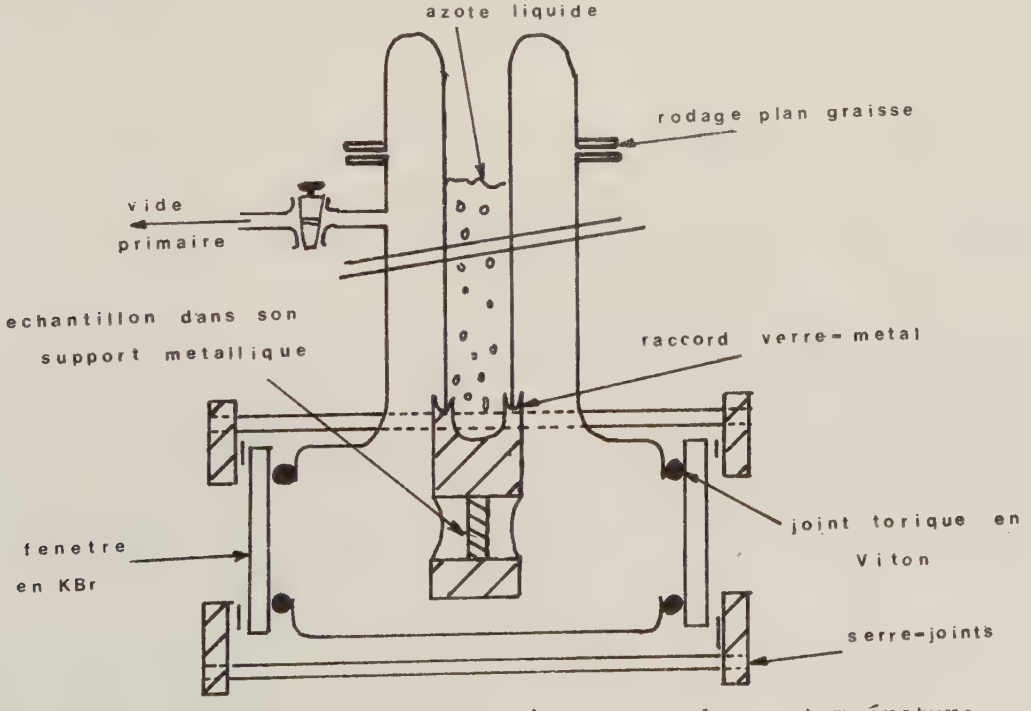


Figure III-2 : Schéma de la cellule infrarouge basse température

ci permet d'affiner considérablement les bandes d'absorption.

s produits gazeux ou liquides sont étudiés dans des cellules classiques.

F résonance magnétique nucléaire

Ce serait une méthode de choix pour l'étude structurale de nos complexes, mais ceux-ci sont, en général, trop peu solubles pour que les spectres soient pleinement exploitables. Cependant les résultats qu'elle nous a apportés ont confirmé les formules et permis d'obtenir des renseignements sur la liaison métal-oléfine, en particulier dans le cas des complexes [cod Ir β-dicet].

Les spectres ont été enregistrés à l'aide de spectromètres VARIAN A60 et VARIAN T60 et PERKIN-ELMER R24.

Nous avons en général utilisé le chloroforme-d_1 comme solvant et le tétraméthylsilane (T.M.S.) comme référence interne.

G spectrophotométries ultraviolette et visible (U.V.-visible)

Nous avons utilisé deux techniques :

- Etude par transmission : les échantillons dissous sont placés dans une cuve en quartz Q.S. de 1 cm d'épaisseur ;
- Etude par réflexion diffuse : cette technique permet d'obtenir des renseignements analogues à ceux fournis par la méthode par transmission[121] en s'affranchissant des contraintes des solvants.

L'échantillon est éclairé par une lumière monochromatique. Une partie de cette intensité lumineuse est simplement réfléchie et n'apporte aucune indication sur l'échantillon. C'est la réflexion spéculaire. Cependant une portion de la lumière pénètre dans l'échantillon où elle est absorbée. Elle est réfléchie, après cette traversée, d'une manière non directionnelle, du fait de la nature polycristalline de l'échantillon. Cette intensité lumineuse, collectée par une sphère intégratrice, composée d'une substance parfaitement "blanche" donc réfléchissante, peut être reçue sur un détecteur.

La théorie montre que, si R_∞ est la réflectance diffuse d'une couche "infinie", la fonction $\frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty}$, dite fonction de KUBELKA-MUNK, étudiée en fonction de la longueur d'onde λ est identique au spectre obtenu par transmission. Dans un premier stade et à condition que l'on fasse abstraction des problèmes d'intensité absolue, la courbe $R_\infty = f(\lambda)$ peut être valablement

mparée à la courbe d'absorption.

us pouvons ainsi obtenir des renseignements sur les bandes d'absorption
ns opérer en solution, donc en conservant les caractéristiques de l'état
lide.

us avons utilisé un spectrophotomètre BECKMAN DK2A. La gamme couverte
ant, en solution environ 1000 nm - 200 nm (selon le solvant) et par réfle-
on diffuse 2500 nm - 200 nm.

H — radiocristallographie (R.X.)

rsque les complexes ont été obtenus sous forme cristallisée, il a été
ssible de les caractériser par leur diagramme de diffraction X. Nous avons
ilisé pour cela un montage par transmission, à focalisation, à monochroma-
ur courbe en quartz, type SEEMANN-BOHLIN.

rayonnement X est produit par un tube à anticathode de fer (λ K α_1 =
93592 Å) et l'enregistrement est photographique (DICTYOBLOC C.G.R.). Les
tensités sont déterminées à l'aide d'un microdensitomètre enregistreur
YCE-LOEBL.

s échantillons sont placés entre lames de ruban adhésif "SCOTCH". Pour ob-
nir un étalonnage, du quartz α leur a été ajouté.

I — techniques diverses

s analyses élémentaires ont été effectuées soit par le Laboratoire Cen-
al de Microanalyse du C.N.R.S., soit par le Laboratoire de Microanalyse
Laboratoire de Synthèse Organique de l'Université de Paris VI. La présen-
d'un atome de métal précieux ne perturbe pas ces analyses, sauf, parfois,
ns le cas du dosage du chlore. L'oxygène et le fluor n'ont pu être dosés.

chromatographie sur couche mince (C.C.M.) n'a pu être utilisée pour l'é-
de des complexes eux mêmes, car ils se dégradent trop rapidement. Elle a
r contre été employée pour l'étude des produits purement organiques résul-
nt de leur décomposition (décomposition par le cyanure de potassium prin-
palement).

J — matières premières

Les produits organiques que nous avons utilisés sont ceux du commerce (PROLABO, SCHUCHARDT, KOCH - LIGHT, FLUKA), les plus purs possible, et ils ont été employés tels quels ou après distillation. Les solvants, en particulier le chlorure de méthylène, l'acétone et le méthanol, ont été en général desséchés puis distillés en atmosphère d'azote et conservés sur tamis moléculaires.

Nous insisterons plus sur les composés d'iridium qui nous ont servi comme matière première. Généralement l'iridium se trouve dans le commerce sous forme de métal, de chlorure, $IrCl_3$, souvent plus ou moins hydraté, $IrCl_3$, n H_2O, ou d'hexachlorocomplexes, Na_2IrCl_6,6 H_2O par exemple. Les chlorures solides, mal définis et peu solubles, de même que l'hexachloroiridate(IV) de sodium sont peu réactifs. Nous avons pu disposer de solutions d'acide hexachloroiridique(IV), H_2IrCl_6, pur et d'une réactivité bien supérieure. Nous allons en indiquer brièvement la préparation[122].

Comme le préconise DELEPINE[123], la chloruration du métal mélangé à du chlorure de sodium est réalisée par les produits de la pyrolyse à 600°C - 700°C du tétrachlorure de carbone, en atmosphère d'azote. Cette opération est effectuée une seconde fois après broyage de la masse réactionnelle. Le taux de transformation atteint alors 85 à 90 %. Après refroidissement on obtient un mélange d'hexachloroiridate(III) de sodium, de chlorure de sodium,de carbone et de métal n'ayant pas réagi. L'iridium est séparé des sels solubles par mise en solution dans l'eau chaude et filtration, ce qui permet de le recycler.

La solution est acidifiée (pH 0 - 1), puis tout l'iridium est amené à la valence quatre par addition d'eau oxygénée à 110 volumes. La solution obtenue est diluée de telle sorte que son titre en iridium soit de 50 g/l environ.

L'acide hexachloroiridique H_2IrCl_6, est enfin obtenu en faisant passer cette solution sur une colonne de résine échangeuse d'ions sous forme H^+ (DOWEX 50 W X-8,80 mesh), opération qui a, en outre, l'avantage d'éliminer la majeure partie des traces de métaux communs présents.

La solution est alors concentrée par évaporation, en évitant d'atteindre la siccité qui provoquerait une transformation en produits insolubles. Cette opération est effectuée plusieurs fois en reprenant la masse pateuse brune par de l'eau distillée. Une partie de l'acide chlorhydrique en excès est ainsi éliminée. La solution finale contient environ 200 g/l d'iridium. Son titre et les teneurs en impuretés sont déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique[124] (spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle 305, méthode des ajouts internes).

CHAPITRE 4

étude de la réaction entre l'acide hexachloroiridique (IV) et le cyclo-octadiène-1,5 _ le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium (I)

Nous avons rappelé dans la première partie que les complexes du cyclooctadiène-1,5 avec l'iridium n'ont été découverts que récemment (1964). Les travaux de ROBINSON et SHAW[41,42], WINKHAUS et SINGER[45] ainsi que ceux de RINEHART[46] conduisent à la conclusion que ces synthèses sont peu reproductibles.

A étude de la réaction

us avons cherché à préciser les paramètres et le cours de la réaction[125,126]

$IrCl_6$ + cod-1,5 ⟶ $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ + ...

A1 conditions opératoires

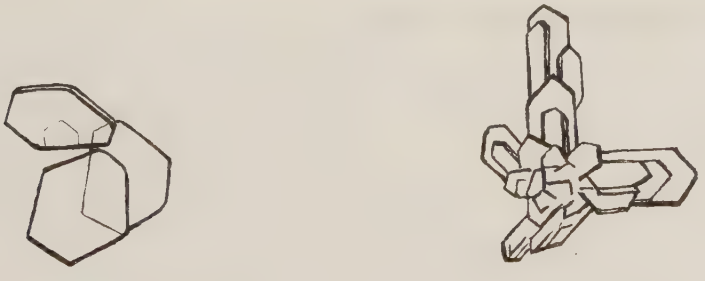
Nous opérons dans des conditions proches de celles utilisées par RINEHART[46]

- milieu réactionnel eau-éthanol
- excès de cyclooctadiène-1,5
- température 75°C-80°C
- atmosphère d'azote
- à l'abri de la lumière directe.

A2 identification des produits obtenus

Deux types de produits sont ainsi obtenus :

- des plaquettes à faciès hexagonal ou rhombique rouge vif
- des plaquettes minces allongées jaune-orangées (figure IV-1)



cristaux rouge vif cristaux jaune orange

Figure IV-1 : Cristaux des deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

Leurs analyses élémentaires confirment qu'il s'agit bien du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) (Tableau IV-1)

Elément	% théorique	réf. 46 orange	réf. 45 rouge	notre travail, cristaux rouge vif	notre travail cristaux jaune orange
Ir	57,23		57,12	57,04	56,66
C	28,61	28,79	28,71	28,72	28,82
H	3,60	3,56	3,60	3,52	3,61
Cl	10,55	10,21	10,57	10,24	10,60

Tableau IV-1 : Analyses élémentaires

Le titre en iridium est déterminé à partir des expériences d'A.T.G. en atmosphère d'hydrogène.

Les autres éléments ont été dosés par les techniques de la microanalyse organique.

A3 étude des facteurs influençant le cours de la réaction

Nous avons observé que, parmi les facteurs qui orientent préférentiellement la réaction vers l'un ou l'autre type de produit, le degré d'oxydation initial de l'iridium était très important.

A3' degré d'oxydation de l'iridium

Si nous réduisons in situ l'iridium(IV) en iridium(III) par ébullition dans le milieu réactionnel, avant l'introduction du cyclooctadiène-1,5, nous obtenons les cristaux jaune-oranges. Le rendement est faible ($\leqslant 40\%$), la réduction est difficile à arrêter au degré d'oxydation(III) de l'iridium et elle conduit également à du métal.

A l'opposé, si nous ajoutons la solution d'acide hexachloroiridique(IV) à un milieu contenant déjà le cyclooctadiène-1,5, nous aboutissons au produit rouge, cristallisé, d'une manière reproductible et avec un rendement excellent compris entre 80 % et 90 %.

Remarquons que, si, sans chercher une réduction préalable de Ir(IV) en Ir(III), nous introduisons le cyclooctadiène-1,5 après l'acide hexachloroiridique(IV), nous obtenons dans la plupart des essais un mélange des deux variétés.

A 3" acidité de la solution d'acide hexachloroiridique

Si le facteur degré d'oxydation de l'iridium est important, nous avons noté également que l'acidité de la solution d'acide hexachloroiridique(IV) intervient sur la nature du produit obtenu. Elle contient toujours en effet un excès variable d'acide chlorhydrique libre. Les irrégularités observées nous laissent supposer que l'obtention avec un bon rendement de la variété rouge est favorisée par l'utilisation d'une solution d'acide hexachloroiridique(IV) relativement peu acide. (une solution qui nous a donné d'excellents résultats contenait environ une à deux moles d'acide chlorhydrique libre par mole d'iridium).

A 4 étude de la préparation de la variété rouge

Nous avons étudié plus en détail la préparation de la variété rouge vif qui est la plus aisée à reproduire et donne le meilleur rendement.

Nous opérons en atmosphère d'azote. Après addition de la solution d'acide hexachloroiridique(IV) au mélange eau-éthanol-cyclooctadiène-1,5, biphasique, le milieu réactionnel est porté au reflux. Nous observons au bout de quelques instants un changement de couleur de brun-rouge foncé à orange-brun clair. Il nous a été possible de suivre cette décoloration, due à la disparition de l'ion $[IrCl_6]^{2-}$ présent dans la phase aqueuse, par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette-visible (figures IV-2 et IV-3).

Au bout de trente-cinq minutes nous n'observons pratiquement plus d'ions $[IrCl_6]^{2-}$ dans la phase aqueuse. La phase riche en cyclooctadiène, rassemblée au fond du réacteur, est alors fortement colorée en rouge. Le reflux est arrêté après quelques heures ; le condenseur est remplacé par une colonne VIGREUX et le mélange réactionnel est concentré par distillation à 80°C-90°C.

Le distillat est composé d'eau, d'éthanol, de cyclooctadiène-1,3 provenant de l'isomérisation du cyclooctadiène-1,5 sous l'action catalytique du milieu réactionnel[43,105] et d'éthanal produit lors de la réduction de l'iridium(IV) par l'éthanol.

Lorsque le volume a été suffisamment réduit, il précipite de petits cristaux rouges vifs de complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ qui sont recueillis par essorage.

Nous avons cherché à doser l'éthanal formé, par gravimétrie sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone (F = 168°C théorique, observé 168°C). La formation de ce dérivé caractéristique n'étant pas quantitative, nous ne pouvons pas tirer de conclusion définitive quant à la valeur exacte du rapport éthanal/iridium. La valeur que nous avons obtenue (éthanal/iridium = 0,76, moyenne de trois résultats cohérents) montre toutefois que l'éthanol n'a pas pour seul rôle de réduire l'iridium(IV) en iridium(III) selon l'équation :

$$2\ H_2IrCl_6 + C_2H_5OH \longrightarrow 2\ H_3IrCl_6 + CH_3CHO$$

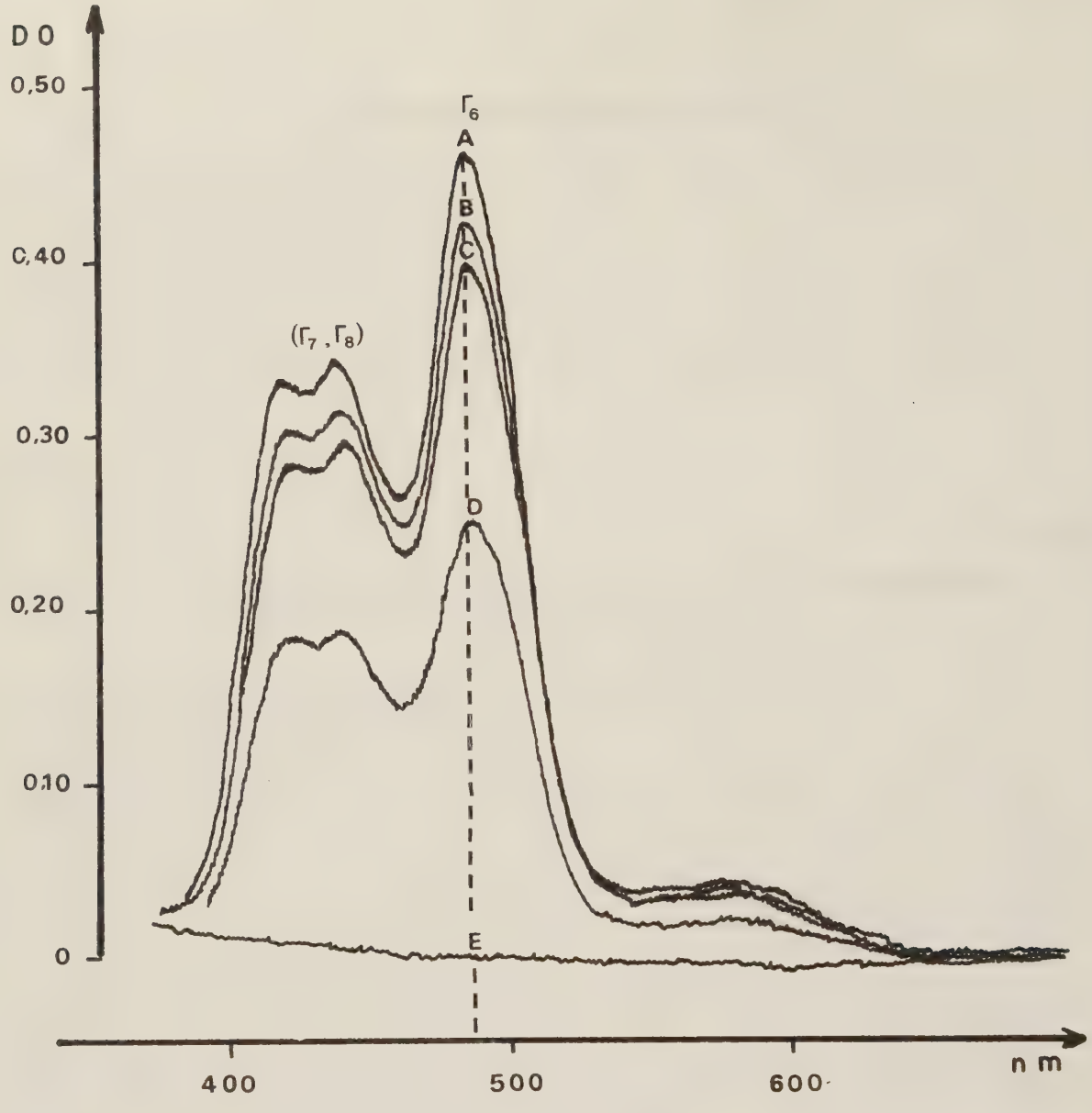


Figure IV-2 : Spectre d'absorption U.V.-visible de la phase aquo-alcoolique, lors de la synthèse de $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ variété orthorhombique.

Solvant : MeOH, dilution : 1/1000
A : spectre initial
B : après 10 mn
C : après 20 mn
D : après 30 mn
E : après 35 mn
Attribution des bandes selon JORGENSEN[127] :
487 nm : Γ_6 $(5t_{2g} \longleftarrow (\pi + \sigma)\ t_{1u})$
580 nm : Γ_6, Γ_8 $(5t_{2g} \longleftarrow \pi t_{1g})$
417 nm : Γ_7, Γ_8
434 nm : Γ_7, Γ_8

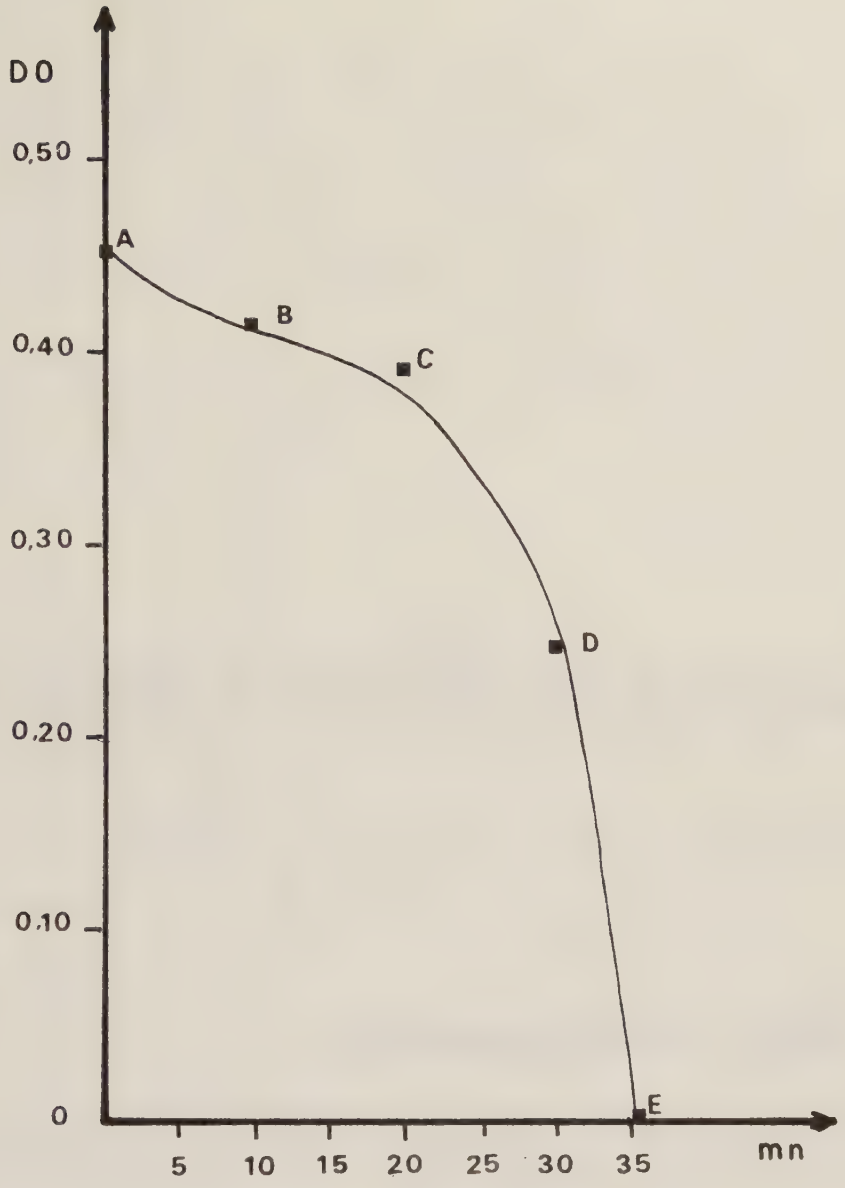


Figure IV-3 : Variation de la densité optique à 487 nm en fonction du temps.

qui correspondrait à un rapport éthanal/iridium de 0,5. Nous pouvons donc conclure qu'il intervient également à un stade ultérieur.

Dans nos premiers essais nous opérions avec des durées de chauffage au reflux importantes (12 heures environ). Il s'est avéré que cette durée pouvait être ramenée à 4 heures sans inconvénient. Nous supposons que la facilité de réaction que nous observons est due à la réactivité importante de l'acide hexachloroiridique(IV) que nous utilisons dans nos synthèses. Celle-ci découle principalement du fait qu'il n'a jamais été porté à haute température, traitement qui entraîne sûrement des modifications structurales irréversibles, se traduisant par une diminution de la réactivité et de la solubilité.

Si nos observations permettent d'obtenir d'une manière reproductible la variété rouge vif du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ elles ne doivent pas faire oublier que les phénomènes réels sont surement très complexes. Nous noterons en particulier la présence au sein du milieu réactionnel d'espèces chimiques très oxydables. En effet, dans certains cas, lors de la filtration à l'air des cristaux, les eaux-mères virent presque instantanément du jaune-orange au bleu-violacé foncé, coloration qui disparait par addition d'alcool ou dilution, ce qui nous a empêché d'en obtenir le spectre U.V.-visible.

Cette observation montre la nécessité d'empêcher tout contact du milieu réactionnel avec l'air et donc d'utiliser un balayage d'azote.

B propriétés physicochimiques du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

Examinons plus en détail les propriétés physicochimiques des deux variétés de $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ que nous obtenons.

B1 données cristallographiques

Tout d'abord notons que leurs diagrammes de diffraction X sont différents et qu'ils diffèrent également de celui du composé correspondant du rhodium $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ (Figure IV-4)

La détermination par TABRIZI[129,130,131] des groupes spatiaux en a apporté la confirmation (tableau IV-2).

Ces résultats infirment les observations de RINEHART[46] qui considérait que, "sur la base des diagrammes X", les produits qu'il avait obtenus étaient identiques au complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$.

Afin d'en permettre la caractérisation sans ambiguïté, nous rapportons (tableaux IV-3 et IV-4) les distances interréticulaires[129,130] des deux variétés que nous appellerons désormais monoclinique et orthorhombique.

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X

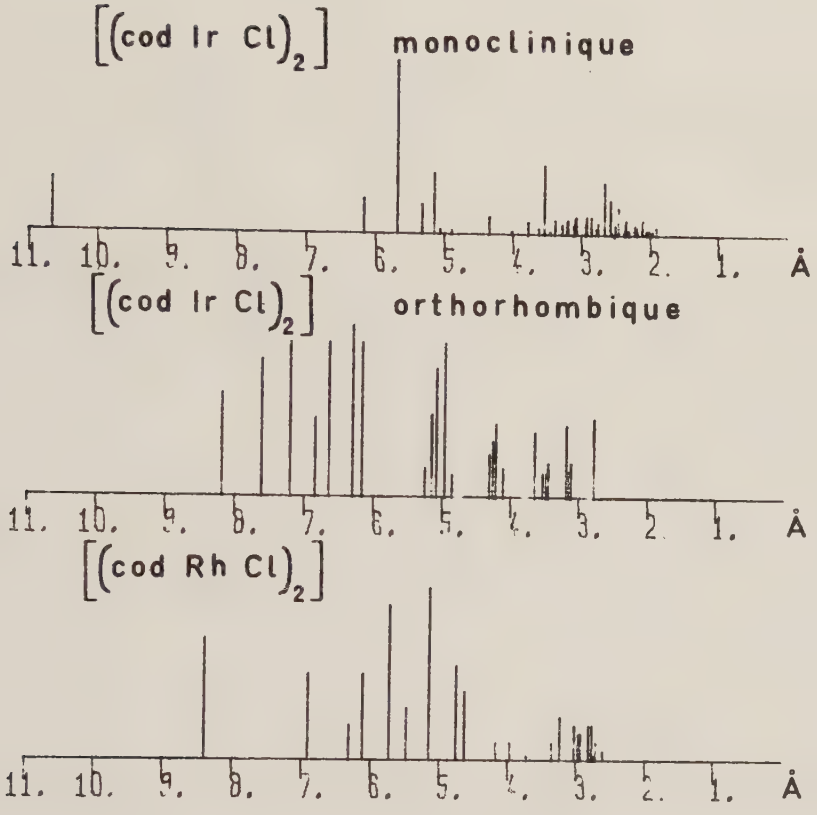


Figure IV-4 : Diagrammes de diffraction X (schémas)

$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ orangé[93]	$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ jaune-orange[129]	$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ rouge[130]
Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
C_{2h}^5, P $2_1/n$	C_{2h}^6, C 2/c ou C_s^4, C c	D_{2h}^{15}, P bca
a = 9,05 (0,05) Å b = 25,4 (0,1) Å c = 7,28 (0,05) Å β = 91,7 (0,2)° Z = 4	a = 26,341 (0,011) Å b = 6,422 (0,003) Å c = 12,491 (0,005) Å β = 125,79 (0,03)° Z = 4	a = 15,240 (0,004) Å b = 16,365 (0,004) Å c = 13,698 (0,004) Å Z = 8

Nous obtenons à partir de ces valeurs :

V = 1673,1 $Å^3$ V/Z = 418,3 $Å^3$	V = 1713,9 $Å^3$ V/Z = 428,5 $Å^3$	V = 3416,3 $Å^3$ V/Z = 427,0 $Å^3$

Tableau IV-2 : Données cristallographiques sur les complexes $[(cod\ M\ Cl)_2]$.

Les valeurs des écarts types sur les paramètres sont indiquées entre parenthèses.

hkl	d obs.	d calc.	I/I_o	hkl	d obs.	d calc.	I/I_o
200	10,600	10,660	30	710	2,757	2,758	7
$20\bar{2}$	6,178	6,190	20	420		2,752	
110		6,155		800	2,663	2,672	30
$11\bar{1}$	5,698	5,698	100	$10\ 0\bar{2}$	2,581	2,583	20
$40\bar{2}$		5,698		$62\bar{2}$		2,582	
400	5,330	5,345	17	$62\bar{1}$	2,557	2,556	1
$31\bar{1}$	5,157	5,164	35	004	2,533	2,534	< 1
002	5,064	5,070	2	$10\ 0\bar{4}$	2,513	2,509	5
111	4,897	4,903	2	$91\bar{4}$	2,471	2,477	15
310	4,773	4,773	< 1	421		2,475	
$60\bar{2}$	4,348	4,344	10	620	2,382	2,385	1
$51\bar{1}$	4,026	4,026	1	711	2,363	2,364	1
202	3,780	3,799	7	313	2,354	2,356	8
311		3,782		602	2,344	2,341	5
112	3,623	3,623	3	$71\bar{5}$	2,317	2,319	2
600	3,551	3,562	40	$11\ 1\bar{3}$	2,242	2,244	2
510		3,558		$62\bar{4}$	2,222	2,225	5
$31\bar{3}$	3,465	3,471	1	$91\bar{5}$		2,224	
$51\bar{3}$	3,398	3,418	8	$11\ 1\bar{4}$	2,191	2,196	4
$80\bar{2}$	3,286	3,284	5	204		2,194	
020	3,214	3,211	4	$12\ 0\bar{4}$	2,171	2,172	< 1
$11\bar{3}$	3,193	3,196	8	$82\bar{4}$	2,130	2,132	2
$71\bar{1}$	3,110	3,108	3	130		2,130	
$40\bar{4}$	3,099	3,095	4	$12\ 0\bar{2}$		2,110	
$22\bar{1}$	3,089	3,091	5	$13\bar{1}$	2,107	2,110	8
$60\bar{4}$		3,086		223		2,104	
220	3,079	3,076	10	$60\bar{6}$		2,063	
$71\bar{3}$		3,074		131	2,060	2,061	1
021	3,063	3,061	5	$11\ 1\bar{5}$		2,060	
312	2,948	2,945	1	$11\ 1\bar{1}$	2,046	2,043	< 1
511	2,936	2,940	5	$10\ 2\bar{3}$	2,039	2,035	2
402	2,921	2,921	10	$33\bar{2}$	2,024	2,022	1
$20\bar{4}$	2,867	2,839	2	$10\ 06$	2,019	2,018	2
$22\bar{2}$	2,853	2,850	10	712		2,016	
$80\bar{4}$		2,850		$10\ 2\bar{2}$	2,015	2,013	2
$42\bar{2}$	2,794	2,797	3	$13\bar{2}$	2,006	2,006	< 1

Tableau IV-3 : Diagramme de poudres du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ variété monoclinique (référence 129)

hkl	d obs. Å	d calc. Å	I/I_o	hkl	d obs. Å	d calc. Å	I/I_o
020	8,187	8,182	60	323	3,130	3,137	<10
200	7,613	7,621	80	151	3,118	3,116	20
120	7,215	7,209	90	422	3,086	3,084	<10
002	6,845	6,849	46	431	3,040	3,046	<10
201	6,651	6,659	90	052	2,949	2,953	<10
012	6,310	6,318	100	251	2,932	2,937	<10
211	6,165	6,168	90	152	2,893	2,899	<10
112	5,826	5,837	<10	520	2,851	2,856	<10
220	5,578	5,577	<10	134		2,849	
022	5,249	5,252	17	432	2,836	2,842	<10
221	5,159	5,165	48	243	2,822	2,829	<10
202	5,088	5,094	75	440	2,783	2,788	46
122	4,963	4,966	90	060	2,719	2,728	<10
212	4,861	4,864	13	324	2,677	2,683	-
320	4,311	4,316	25	044	2,630	2,626	-
032	4,263	4,267	33	343	2,615	2,613	-
113	4,215	4,226	43	531		2,612	
231		4,220		205	2,576	2,578	-
321	4,111	4,117	17	433		2,578	
132		4,109		125	2,560	2,561	-
040	4,081	4,091	<10	600	2,540	2,540	-
123	3,853	3,858	<10	334	2,517	2,519	-
400	3,805	3,810	<10	414		2,517	
213		3,809		601	2,493	2,498	-
401	3,663	3,671	<10	620	2,425	2,426	-
322	3,647	3,652	38	523	2,420	2,422	-
223	3,527	3,533	14	135	2,416	2,417	-
042	3,507	3,512	<10	315	2,383	2,386	-
241	3,479	3,486	14	602		2,382	
420	3,448	3,454	20	612	2,359	2,357	-
402	3,325	3,330	<10	353		2,357	
313		3,325		434	2,306	2,308	-
412	3,255	3,263	<10	631	2,274	2,271	-
340	3,183	3,186	42	016	2,263	2,261	-
233		3,182		514	2,252	2,255	-
024	3,152	3,159	15	145		2,251	

Tableau IV-4 : Diagramme de poudres du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ variété orthorhombique (référence 130)

B2 spectrophotométrie infrarouge

Il serait intéressant d'obtenir à partir du spectre d'absorption infrarouge des renseignements précis sur les modifications apportées à la double liaison par la coordination. Dans cet esprit des études en coordonnées normales ont été entreprises par divers auteurs, sur des molécules plus simples que les nôtres : les dérivés du type sel de ZEISE et les dimères correspondants[133-136] . Les résultats ne sont pas concluants. GROGAN et NAKAMOTO[133,134], ainsi que PRADILLA-SORZANO et FACKLER[136] attribuent à la vibration ν (C=C modifiée) une bande à 1520 cm^{-1} alors que HIRAISHI[135] préfère considérer qu'elle apparait à 1243 cm^{-1}.

Ces études sont, à notre avis, impossibles à mener à bien car, vu la difficulté de définir la liaison métal-oléfine pour le calcul des coordonnées normales, les modèles ne peuvent être qu'approchés (pour autant que la définition de coordonnées normales y conserve un sens dans un champ de force de valence). Il faut également tenir compte des imprécisions sur la géométrie de l'oléfine coordinée. C'est ainsi que nous avons indiqué (chapitre II) que, dans le sel de ZEISE, la longueur de la double liaison a été trouvée égale à 1,44 Å par diffraction X[85] et à 1,354 Å par diffraction neutronique[89].

Nous n'avons donc cherché dans le spectre infrarouge, à côté de la caractérisation des complexes, que des renseignements qualitatifs.

B21 comparaison des spectres infrarouges

Nous avons comparé les spectres des complexes $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$, $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ orthorhombique, $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ monoclinique et $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$. Ce dernier composé[41,42] est facilement précipité par barbotage de HCl sec (ou de DCl pour le dérivé deutérié) dans une solution chloroformique du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

Les spectres obtenus sont présentés tableau IV-5 et figure IV-5.

Ils nous permettent de différencier les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$. Les allures des spectres sont voisines en effet mais de petits déplacements de bandes sont à noter. En particulier le spectre de la variété orthorhombique présente une bande forte à 995 cm^{-1} qui est observée à 1002 cm^{-1} dans celui de la variété monoclinique.

Pour comparer les spectres à celui du cyclooctadiène-1,5, il est nécessaire de se référer au spectre du diène à basse température. En effet plusieurs conformations sont à envisager pour cette dioléfine cyclique. Celle qui est d'intérêt pour la comparaison est la forme "bateau", que les travaux de HENDRA et POWELL[132] ont montré exister à la température de l'azote liquide, alors qu'à la température ambiante elle est en équilibre avec la forme chaise.

cod -1,5 basse température	[(cod Rh Cl)$_2$]	[(cod Ir Cl)$_2$] monoclinique	[(cod Ir Cl)$_2$] orthorhombique	[(cod Ir H Cl$_2$)$_2$]
3070 f				
3020 m				3025 m
				3010 f
2995 F	2988 m	2985 f	2978 F	
2972 f	2978 tf	2975 F	2960 m	2955 m
2945 F	2938 F	2938 F	2930 F	
2915 m	2910 tf	2910 f	2902 m	2915 m
2885 m				2890 m
2870 F	2872 F	2875 F	2875 F	2875 ép
2835 m				2850 m
2822 m	2825 F	2825 F	2825 F	
2798 f				
2690 f				
2662 f				
2625 f				
				2256 F
1770 f				
1653 m				
1632 f				
1495 m	1467 F	1467 m	1468 m	1473 F
1450 m	1448 f	1445 F	1442 F	1448 f
1428 m	1422 m	1423 m	1420 m	1435 F
				1405 tf
		1360 f		1385 tf
				1339 F
				1330 f ép.
1313 f	1322 F	1325 F	1319 F	1303 m
1272 m	1299 F	1295 m	1292 m	
				1247 tf
1228 m	1227 f	1228 m	1225 m	1235 tf
1205 m	1210 m	1205 m	1202 m	1193 tf
1188 m	1172 m	1168 m	1165 m	1182 f
				1170 f
	1151 f	1155 m	1150 m	1155 tf
				1090 m
1073 m	1078 m	1073 m	1070 m	1073 m
				1040 f
1018 f				
1002 m	992 F	1002 F	998 F	1018 m
975 m		982 F	978 F	978 f
	961 F	962 tf	968 F	930 tf
909 m		910 F	902 F	910 m
899 m				
882 f	876 m	872 m	870 m	875 F
	865 m			
841 f	829 f	832 m	830 m	840 f
815 m	815 F			815 F
803 F	793 f	808 m	805 f	
760 f	772 m	785 m	780 m	785 m
720 f				750 m
700 m	687 f	698 f		695 m
661 F				665 f
		602 f		600 m
		540 F	532 F	
	515 f	518 m	510 F	522 m
501 m	488 F	502 F	500 F	492 F
469 m	475 F			478 m
455 f				
	385 m	420 F	415 F	358 F
	318 tf	330 f	330 f	
				302 F
	275 F	283 F	290 F	282 F
	255 F	265 F	260 F	258 F

Tableau IV-5 : Spectres infrarouges
Intensité des bandes : F: forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible, ép. : épaulement.

Figure IV-5 : Sepctres infrarouges des complexes [(cod Rh Cl)$_2$] (1), [(cod Ir Cl)$_2$] variété monoclinique (2), [(cod Ir Cl)$_2$] variété orthorhombique (3) et [(cod Ir H Cl$_2$)$_2$](4)

Pour les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ nous n'observons pas la bande ν((C=C) libre) du cyclooctadiène-1,5 à 1655 cm^{-1}. Sa disparition confirme que le cyclooctadiène-1,5 est fixé à l'iridium par l'intermédiaire de ses doubles liaisons.

Une autre preuve de l'intervention des doubles liaisons dans la coordination est l'abaissement des fréquences des bandes ν ($\geqslant$ C-H), observées dans l'oléfine libre à 3070 et 3020 cm^{-1}, qui, dans les complexes $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, se trouvent dans le massif des vibrations ν ($\geqslant$ C-H) en dessous de 3000 cm^{-1}. Nous remarquons que le spectredu composé $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$ présente des bandes ν ($\geqslant$ C-H) qui restent cependant au dessus de 3000 cm^{-1}.

B$_2$ Attributions - influence de la rétrocoordination sur le spectre infrarouge

Nous expliquons la présence de ces bandes au dessus de 3000 cm^{-1} de la façon suivante.

Selon le modèle de DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13] et en posant que les axes Ox et Oy sont dirigés le long des directions double liaison - iridium, l'établissement de la liaison σ met en jeu les orbitales $d_{x^2-y^2}$, s, p_x et p_y de l'iridium. La liaison de rétrocoordination se fait grâce à d_{yz}, d_{xz} et p_z pour le complexe plan carré $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$. Dans le cas d'un complexe hexacoordiné tel que $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$, les liaisons σ font intervenir les orbitales d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y et p_z et les liaisons de rétrocoordination seulement d_{yz} et d_{xz}.

Par conséquent il n'est pas possible d'assurer la rétrocoordination par une orbitale hybride dp et le recouvrement est plus faible que dans le cas du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

Comme la rétrocoordination intervient d'une façon majeure dans l'affaiblissement de la double liaison, nous aurons dans le composé $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$ une oléfine moins perturbée et les vibrations ν ($\geqslant$ C-H) seront moins abaissées, elles apparaîtront légèrement au dessus de 3000 cm^{-1}.

Cette remarque nous a servi d'indice quant à la coordinance de l'iridium dans les différents complexes que nous avons étudiés. Elle permet d'expliquer également que, dans le cas du composé $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$, nous observons ces bandes légèrement au-dessus de 3000 cm^{-1}. La raison se trouve vraisemblablement dans la moins grande étendue spatiale des orbitales 4d du rhodium par rapport aux orbitales 5d de l'iridium.

Comme les études en coordonnées normales ne sont pas décisives quant à l'attribution de la fréquence ν (C = C), nous nous référerons au travail de POWELL et LEEDHAM[137]. Ils considèrent deux bandes dont la fréquence dépend du métal et qui correspondent à un couplage des vibrations ν (C=C) et δ (C-H). Ces bandes sont observées à 1476 cm^{-1} et 1241 cm^{-1} dans le spectre RAMAN du complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ et il n'en apparait qu'une seule à 1475 cm^{-1} dans le spectre infrarouge.

Nous conserverons donc la position que nous avions adoptée[125] : la vibration ν (C=C) se couple avec les mouvements de déformation des groupements CH_2 et une des fréquences résultantes apparaît dans la région 1500 cm^{-1} -1400 cm^{-1}. Ne correspondant pas à une vibration pure elle ne peut pas caractériser sans ambiguïté la vibration ν (C=C).

Notons que l'attribution de la fréquence ν (Ir-H) dans le spectre du complexe $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$ se fait sans ambiguïté du fait de sa position à 2256 cm^{-1}. Nous avons confirmé ce résultat par étude du composé deutérié: la fréquence se déplace à 1613 cm^{-1}. Le rapport ν (Ir-H)/ν (Ir-D) = 1,4, proche du rapport théorique ($\sqrt{2}$) montre que la vibration est très "pure" ceci en accord avec les observations antérieures[42].

Il est intéressant enfin d'étudier la région des basses fréquences pour localiser les vibrations ν(Ir-cod) et ν(Ir-Cl).

Nous nous sommes appuyés pour ce faire sur les travaux effectués dans le cas de complexes apparentés[137-140]. Ces résultats sont regroupés tableau IV-6.

Composé	réf.	ν M-X (cm^{-1})		ν M-cod (cm^{-1})			
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$	139	256 F	276 F	384 mF	397 ép.		
$[(cod\ Rh\ Br)_2]$	139	182 F	193 mF	380 mF			
$[(cod\ Rh\ I)_2]$	139	131 m	151 mF	371 m			
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$	138	254 F	274 F	382 m			
$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$	138	258 m	291 F	411 F			
$[(cod\ Ir\ HCl_2)_2]$	42	278	303				
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$	140	260,2	277,9				
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$	137			388 mF (a)	476 TF (b)	490 TF (c)	583 f (d)

Tableau IV-6 : Attribution des bandes de vibration métal-coordinat dans la région des basses fréquences.

Intensité : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ép. : épaulement.

Les notations (a),(b),(c),(d) correspondent aux vibrations d'extension et d'inclinaison présentées figure IV-6.

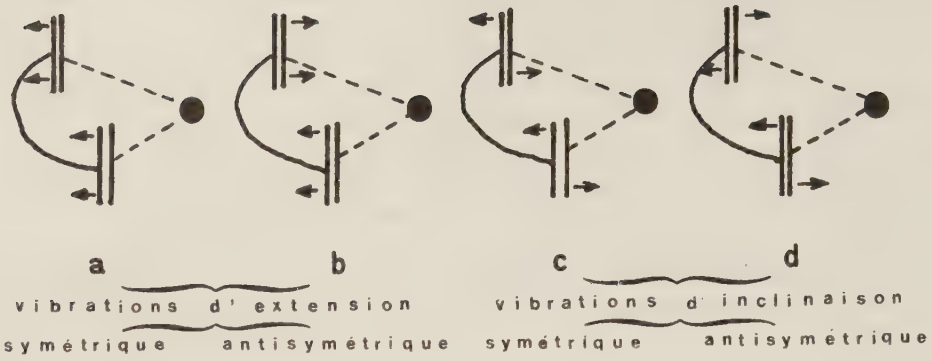


Figure IV-6 : Vibrations d'extension et d'inclinaison du groupement Rh-cod (référence 137).

L'attribution que nous proposons est présentée tableau IV-7.

$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ orthorhombique	$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ monoclinique	$[(cod\ Ir\ HCl_2)_2]$	Attribution
		302 F	ν Ir-Cl terminal
290 F	283 F	282 F	ν Ir-Cl pont
260 m	265 F	258 f	ν Ir-Cl pont
600 f	602 f		ν Ir-cod (d)
510 m	518 m	492 m	ν Ir-cod (c)
500 m	502 F	478 m	ν Ir-cod (b)
415 F	420 F	358 m	ν Ir-cod (a)

Tableau IV-7 : Attribution proposée des bandes de vibration dans la région des basses fréquences.

Les notations (a),(b),(c) et (d) correspondent aux vibrations d'extension et d'inclinaison présentéesfigure IV-6.

Elle confirme que la formation d'un composé hexacoordiné entraîne un affaiblissement très net de la force de la liaison iridium-cyclooctadiène -1,5. Nous observons en effet pour le composé $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$ des fréquences Ir-cod nettement inférieures à celles des deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, comme nous avions observé des fréquences ν (⩾C-H) plus élevées.

Ces fréquences sont parfaitement comparables à celles du spectre du complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$.

Nous pouvons conclure de ces observations que la rétrocoordination a une importance considérable dans le cas de la liaison iridium-cyclooctadiène -1,5.

Concluons cette étude relative aux spectres infrarouges en constatant que, si il est difficile d'envisager une attribution détaillée, nous obtenons par spectrophotométrie infrarouge des informations qui, complétées par celles d'autres techniques, nous permettent de vérifier les formules proposées.

B3 spectrophotométrie U.V.-visible

L'étude par spectrophotométrie U.V.-visible a été envisagée de deux façons : étude des produits en solution ou à l'état solide.

Cette technique nous a apporté des renseignements importants sur la nature des deux variétés orthorhombique et monoclinique dont nous avons vu qu'elles se distinguaient par diffraction X et spectrophotométrie infrarouge.

Les spectres obtenus par réflexion diffuse sur les produits purs nous révèlent que la variété orthorhombique présente une bande d'absorption supplémentaire à 552 nm (18116 cm^{-1}). Le reste du spectre ne diffère pas notablement de celui de la variété monoclinique, sauf au niveau de la bande la plus intense, légèrement décalée vers les grandes longueurs d'ondes (figure IV-7).

Par contre les spectres des deux variétés sont identiques en solution (solvant : chlorure de méthylène, cuve de quartz de 1cm) (figure IV-8).

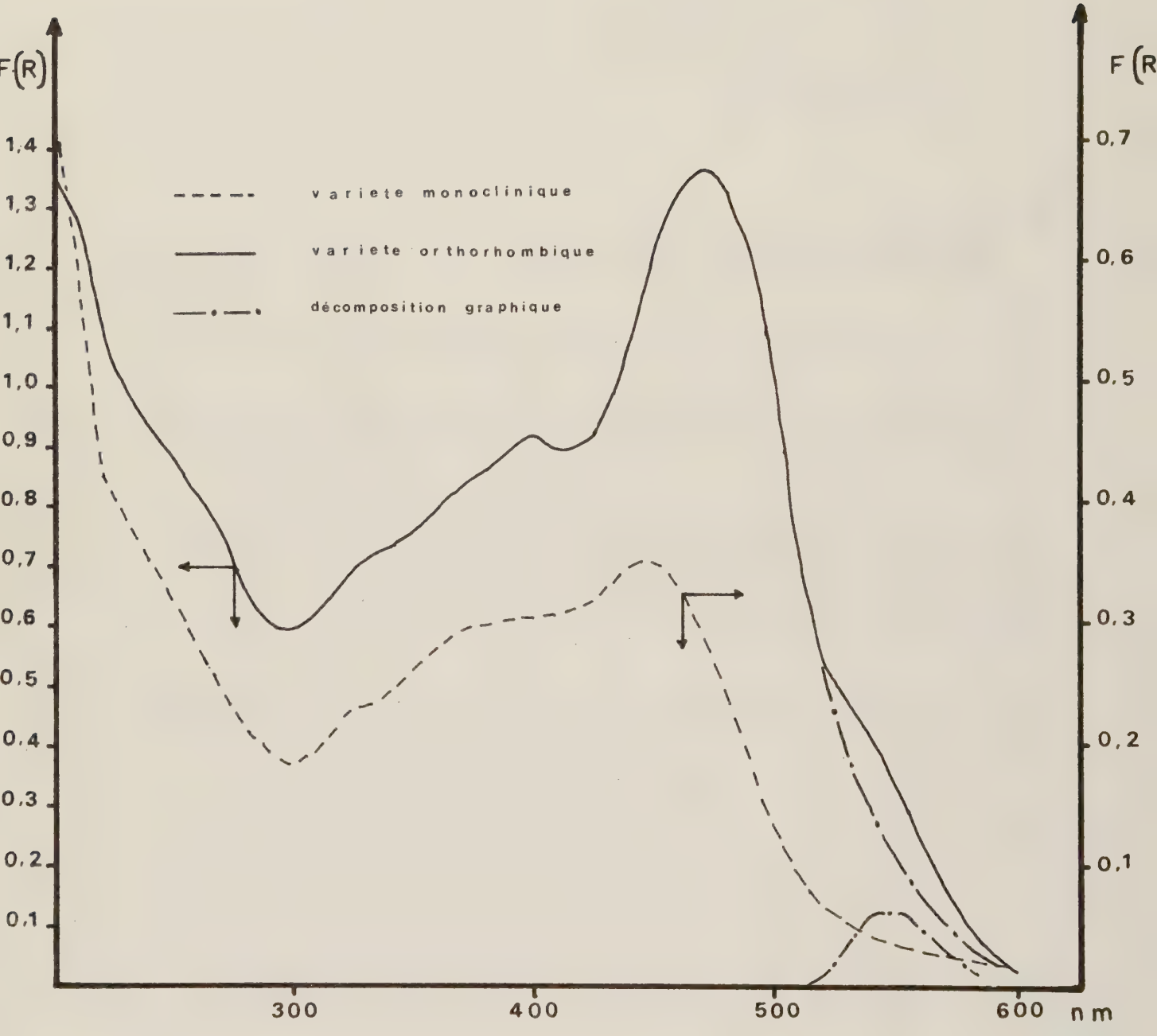


Figure IV-7 : Spectres de réflexion diffuse des deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$; F(R) : fonction de KUBELKA-MUNK.

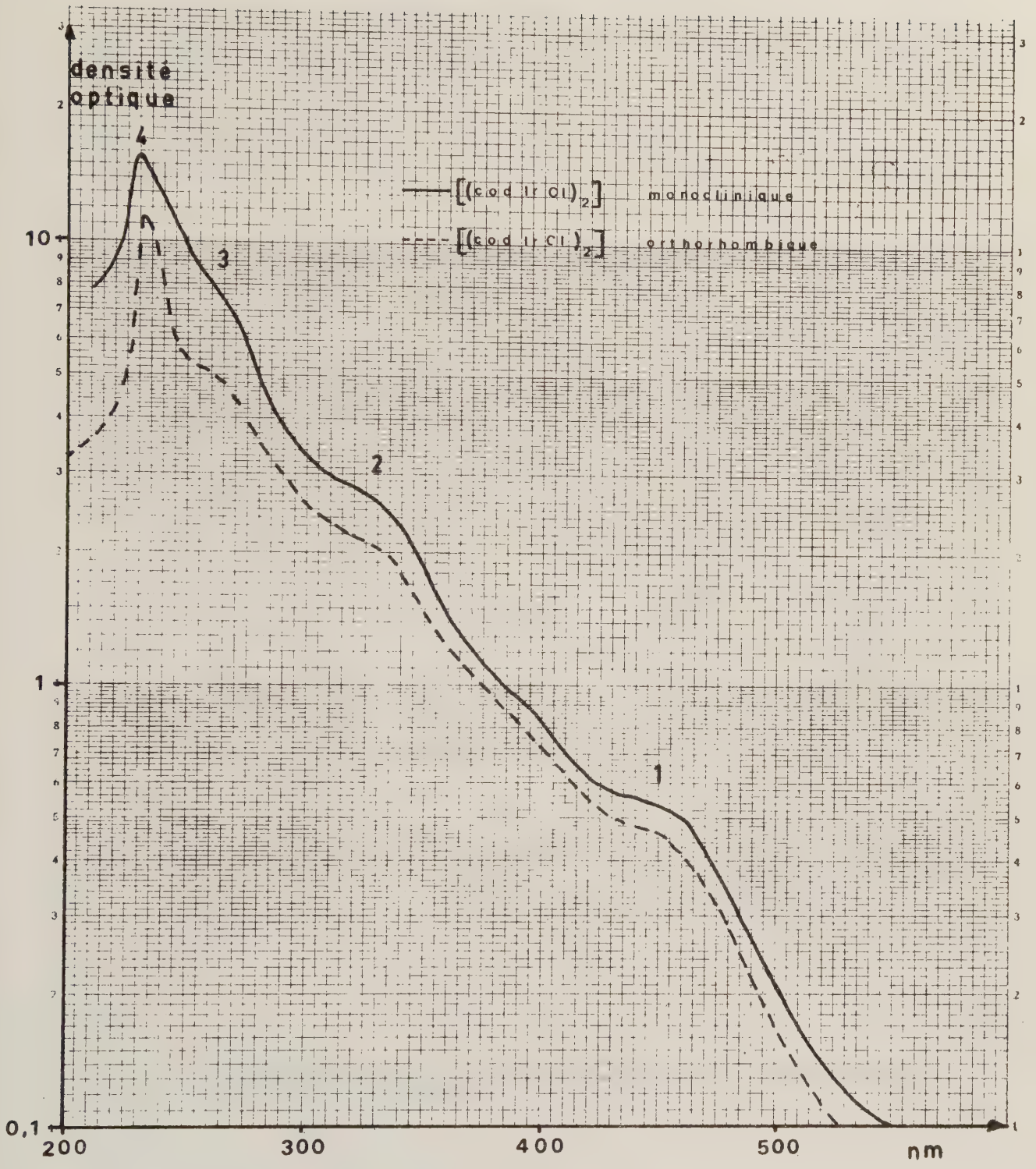


Figure IV-8 : Spectres d'absorption des deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ solvant : chlorure de méthylène.

A la lumière de ces résultats il semble donc que la différence entre les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ existe uniquement à l'état solide.

Nous n'avons pas pu interpréter les bandes d'absorption car d'une part nous ne pouvons pas utiliser les théories simplifiées dans le cas de l'iridium (d^8) et d'autre part les bandes que l'on serait tenté d'attribuer à des transitions d ⟵ d sont, comme il est courant dans le cas d'éléments de la troisième série de transition, localisées près des bandes de transfert de charge, intenses, qui les perturbent[141]. Elles n'apparaissent souvent que comme des épaulements mal résolus. Nous donnons tableau IV-8 les positions des maximums d'absorption, obtenus par une méthode de décomposition graphique.

Spectres en phase solide				Spectres en solution dans CH_2Cl_2				
$[(cod\ IrCl)_2]$ monoclinique		$[(cod\ IrCl)_2]$ orthorhombique		bande n°	$[(cod\ IrCl)_2]$ monoclinique		$[(cod\ IrCl)_2]$ orthorhombique	
nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}		nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}
		552	18116				510?	19608?
482	20747	475	21053	1	457	21882	454	22026
404	24752	400	25000	2	332	30120	330	30303
328	30488	325	30769	3	261	38314	265	37736
250	40000			4	231	43384	231	43346

Tableau IV-8 : Spectres d'absorption U.V.-visible des deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.
Les numéros des bandes des spectres en solution se rapportent à la figure IV-8.
La bande marquée ?, extrêmement faible, est d'existence incertaine.

B4 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Nous venons de voir que la spectrophotométrie U.V.-visible ne permettait pas de distinguer les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ en solution. Leur identité dans ces conditions est confirmée par la spectrométrie de R.M.N. protonique.

Les complexes sont assez peu solubles et il est par conséquent difficile d'obtenir un spectre bien résolu. De plus ils se dégradent assez rapidement dans les solvants usuels de la R.M.N. et il est important d'enregistrer le spectre dès la mise en solution.

Nous avons utilisé le choroforme-d_1, avec le T.M.S. comme référence interne. Les enregistrements obtenus pour les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ et pour le composé $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ sont présentés figure IV-9. Ils mettent en évidence la grande ressemblance entre ces produits.

Les déplacements chimiques que nous observons sont en accord avec les valeurs données par ROBINSON et SHAW[42]. Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau IV-9.

Complexe	protons oléfiniques (ppm)	protons des groupements CH_2 (ppm)
$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ [42]	4,27	2,55 1,77
$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ monoclinique	4,20	massifs complexes centrés à 2,20 1,60
$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ orthorhombique	4,20	massifs complexes centrés à 2,25 1,50

Tableau IV-9 : Spectres de R.M.N. des complexes $[(cod\ M\ Cl)_2]$
Les déplacements chimiques en ppm sont mesurés par rapport au signal du TMS (solvant $CDCl_3$)

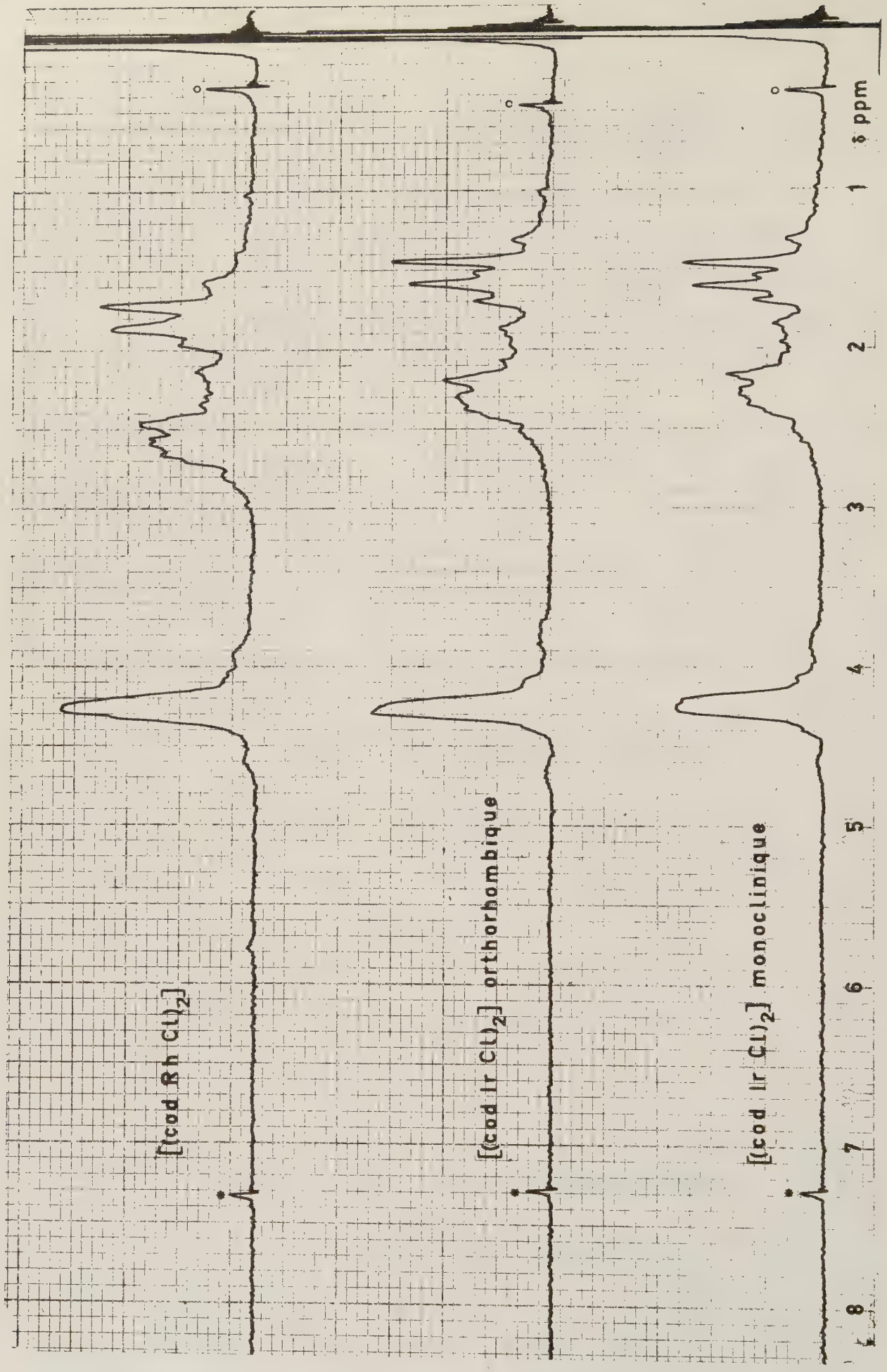


Figure IV-9 : Spectres de R.M.N. des complexes $[(cod\ M\ Cl)_2]$.
Solvant : $CDCl_3$

*: signal dû aux traces de $CHCl_3$

o : satellite de rotation du signal du TMS

Les deux massifs que nous observons à environ 1,5 ppm et 2,2 ppm correspondent aux protons des groupements CH_2 dans les positions endo - exo. Dans le spectre du cyclooctadiène-1,5 ils sont remplacés par un massif unique large, centré à 2,4 ppm ce qui confirme que, à l'état liquide, il y a équilibre entre plusieurs formes. Le signal des protons oléfiniques est alors situé à 5,56 ppm.

B5 point de fusion

Signalons enfin que la variété orthorhombique fond légèrement plus bas que la variété monoclinique. Nous avons trouvé
$F_{\text{orthorhombique}} \simeq 195°C$ et $F_{\text{monoclinique}} \simeq 208°C$, en accord avec les résultats de RINEHART[46] (F_{rouge} = 185°C - 200°C et F_{orange} = 199°C -202°C)
La fusion s'accompagne d'une décomposition.

B6 passage d'une variété à l'autre

Certains traitements physiques provoquent la transformation d'une variété en l'autre. C'est ainsi que la sublimation de la variété orthorhombique conduit principalement à la variété monoclinique. De même la recristallisation dans l'acétonitrile. Par contre la variété monoclinique traitée par l'éthanol donne la variété orthorhombique, mais ces résultats ne sont pas toujours reproductibles.

B7 propriétés chimiques

Nous n'avons pas observé au cours de notre étude de différences dans le comportement chimique. En particulier, les deux variétés, traitées par le chlorure d'hydrogène, en solution dans le chloroforme, conduisent au dérivé di-μ-chloro dichloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) dihydrido diiridium(I) de ROBINSON et SHAW[41,42].

B8 analyse thermogravimétrique

Le comportement thermique des deux variétés est identique.

L'analyse thermogravimétrique en atmosphère d'hydrogène montre que la réduction conduit à l'iridium sans étape intermédiaire. Elle débute avant 80°C et s'achève vers 130°C.

En atmosphère d'azote, la décomposition est plus complexe. La courbe d'A.T.G. présente une première partie de décomposition rapide de 180°C à 260°C, aboutissant à des produits non définis. Elle est suivie par une décomposition lente de 260°C à 795°C conduisant à un métal impur (figure IV-10).

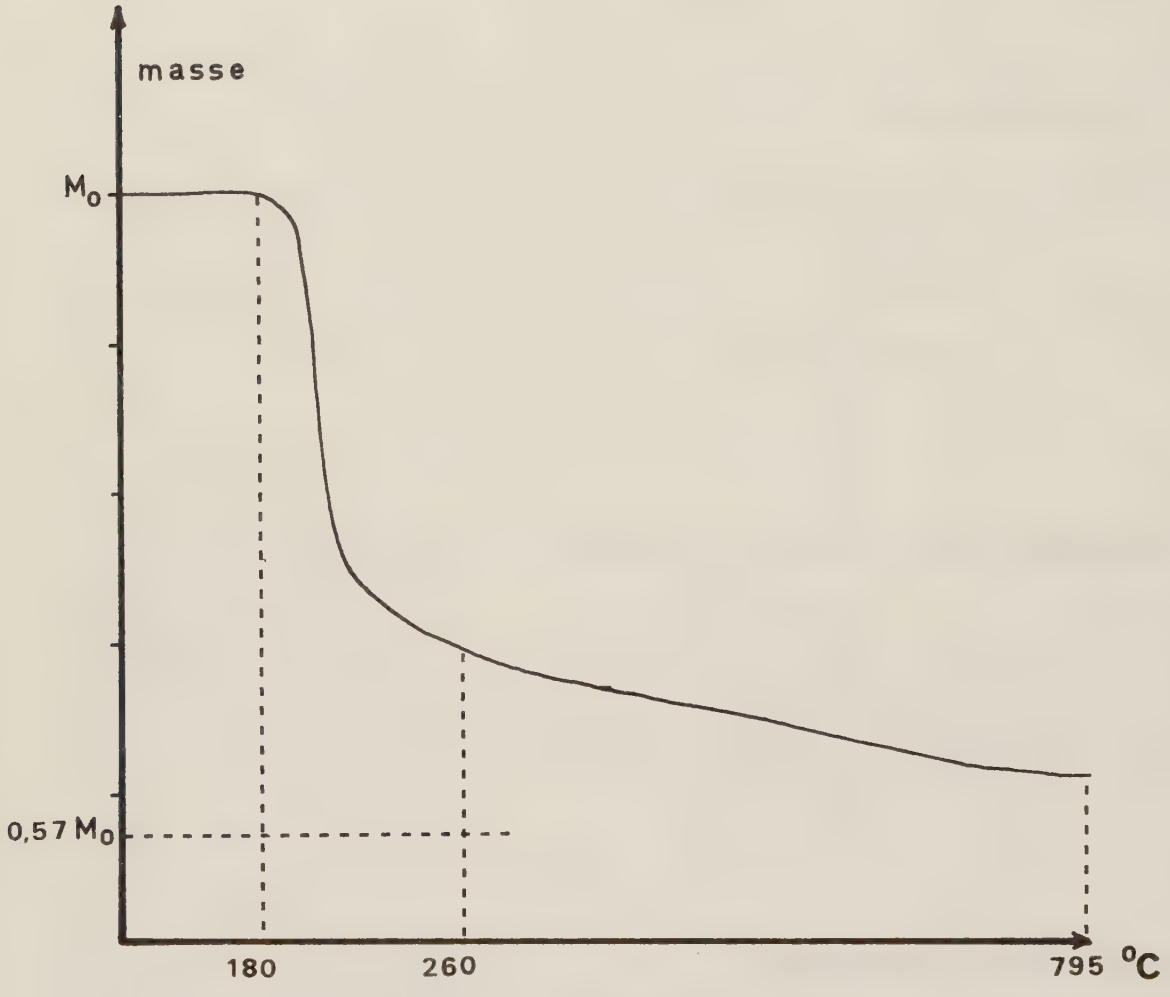


Figure IV-10 : A.T.G. en atmosphère d'azote.

Notons que la température de début de décomposition est inférieure aux températures de fusion mesurées en tube capillaire. Elle ne semble cependant pas s'accompagner d'une fusion.

En atmosphère d'oxygène un échantillon de complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ s'oxyde pratiquement dès la température ambiante. L'augmentation de poids, irréversible, peut atteindre 5 %, ce qui pourrait correspondre à la fixation d'une molécule d'oxygène par molécule de complexe, mais nous n'avons pas réussi à isoler un composé défini.

Le maximum de ce gain de poids est atteint à 185°C, température à laquelle débute une décomposition qui, à 220°C, devient "explosive", même avec une vitesse de montée en température faible (52°C h^{-1}). Cette décomposition conduit au métal, qui intervient vraisemblablement dans la combustion rapide des produits organiques libérés (Figure IV-11)

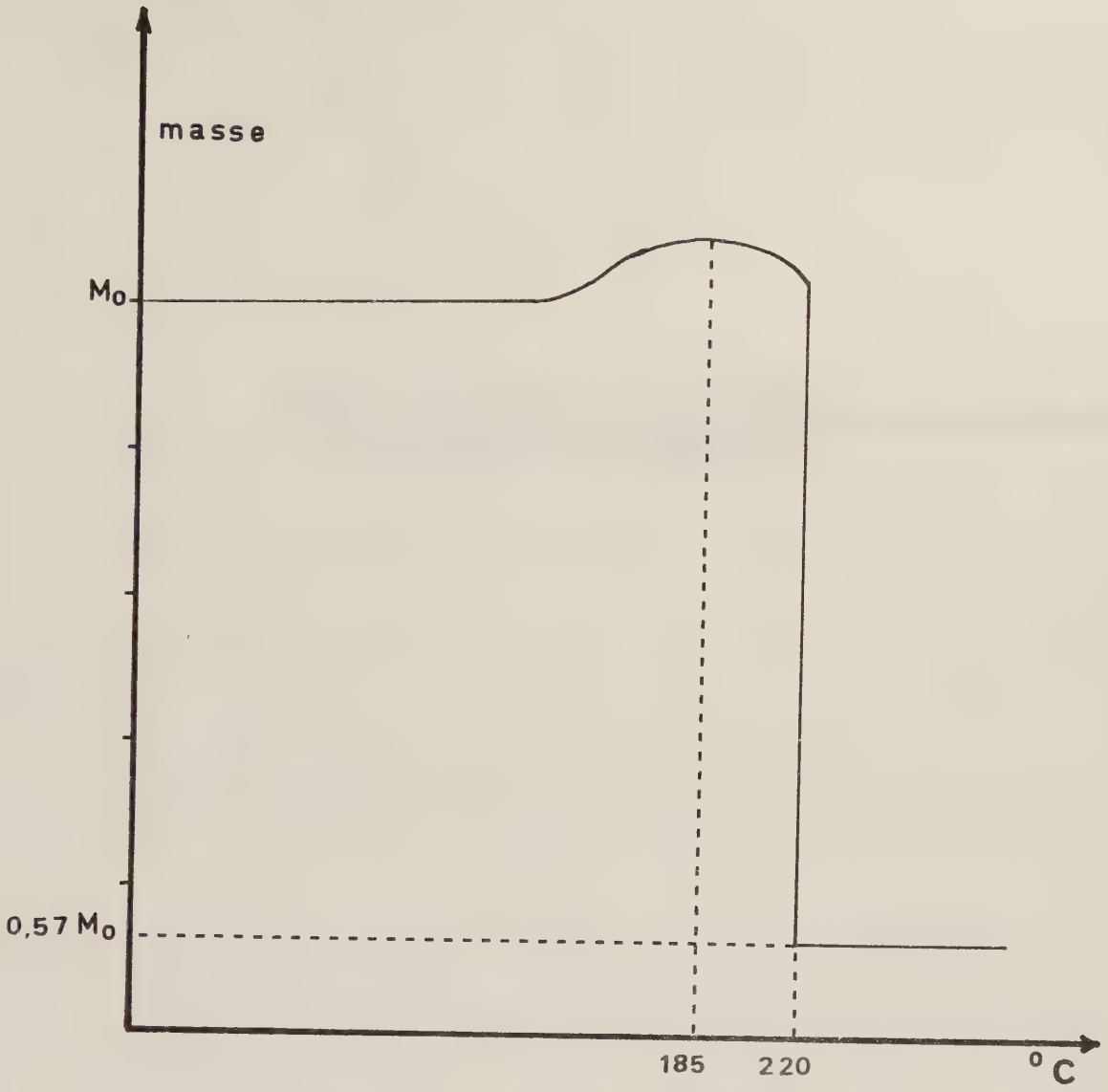


Figure IV-11 : A.T.G. en atmosphère d'oxygène

comparaison entre les complexes $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ et $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$

, par certaines de leurs propriétés physiques, les complexes $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$
nt très voisins du composé $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$, leur comportement chimique révè-
des différences très notables. C'est ainsi que, par exemple, le complexe
$cod\ Rh\ Cl)_2]$ ne donne pas de dérivé stable d'addition oxydante avec le
lorure d'hydrogène.

Il peut d'ailleurs être recristallisé dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est également recristallisable dans l'acide acétique, alors que nous avons constaté que les composés $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ donnent avec cet acide des complexes fortement colorés, qui correspondent sans doute au dérivé $[(cod\ Ir\ OAc)_2]$ mis en évidence par HASZELDINE, LUNT et PARISH[142].

D nature de la différence entre les deux variétés du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

L'ensemble de ces résultats établit clairement que la différence entre les deux variétés orthorhombique et monoclinique est inhérente à l'état solide.

Nous ne pouvons en fournir aucune explication mais il nous semble que deux possibilités peuvent être retenues.

- L'existence d'un défaut de planéarité de la molécule conduisant soit à une structure coudée autour du pont chlore, analogue à celle observée dans le complexe $[((CO)_2\ Rh\ Cl)_2]$ [95], soit à une structure tétraédrique déformée autour de l'iridium dans la variété orthorhombique, ce qui expliquerait sa couleur plus intense.

- L'existence d'une interaction faible entre les orbitales d_{z^2} perpendiculaires au plan de la molécule, non utilisées dans les liaisons chimiques, conduisant à la formation d'une "bande d'énergie". Un tel phénomène est connu pour certains complexes plans de métaux de structure électronique d^8 [146] et se traduirait, entre autre chose, par un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption. Or nous trouvons pour la variété orthorhombique une bande supplémentaire apparaissant comme épaulement vers les grandes longueurs d'onde d'une bande très large. Cependant l'établissement de cette liaison faible pourrait être gêné par l'encombrement du cyclooctadiène-1,5 et, en particulier, des protons oléfiniques. L'examen d'un modèle moléculaire montre en effet qu'ils forment une "cage" autour des atomes d'iridium.

Une étude des structures cristallines des deux variétés permettrait d'obtenir des résultats définitifs à ce sujet.

E mode opératoire de synthèse du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ variété orthorhombique

Dans un réacteur de 1 l en "PYREX" muni d'un dispositif d'agitation et d'un réfrigérant ascendant ainsi que d'une arrivée d'azote (qualité R) (Figure IV-12), on introduit successivement : 250 cm^3 d'éthanol à 95°GL, 150 cm^3 d'eau distillée et 75 cm^3 de cyclooctadiène-1,5 puriss. (0,6 mole).

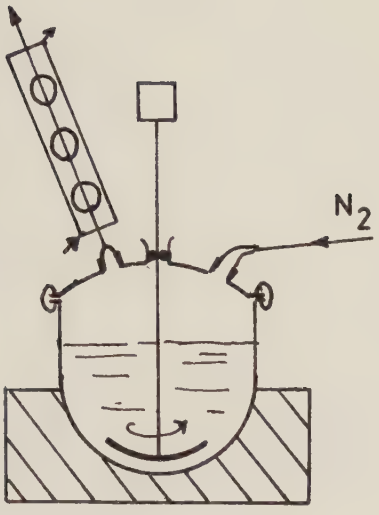


Figure IV-12 : Dispositif expérimental de synthèse

mélange biphasique (phase lourde riche en eau, phase légère riche en cy-
octadiène-1,5) est agité, puis l'acide hexachloroiridique(IV) est intro-
it rapidement (200 cm^3 d'une solution de titre 107 $g.l^{-1}$ en iridium, soit
1 mole d'iridium. Rapport cod-1,5 / Ir = 5,5 / 1).

mélange réactionnel est porté au reflux ($T_{réacteur}$ = 72°C-80°C) pendant
ois heures environ. Au bout de ce temps le réfrigérant est remplacé par
e tête de distillation et le volume est réduit au quart.

couche huileuse, plus dense que la phase aqueuse, rouge rubis, laisse dé-
ser des cristaux rouges. Après refroidissement les cristaux sont essorés,
vés avec du méthanol froid et séchés sous pression réduite.

sse de produit recueilli : 31,86 g. Rendement : 85 %.

CHAPITRE 5

étude de quelques complexes du type di-μ-alcoxo bis (η-cyclo-octadiène-1,5) diiridium (I) $[(cod\ Ir\ OR)_2]$

A

introduction

dérivé di-μ-méthoxo bis (η -cyclooctadiène-1,5)diiridium(I), [(cod Ir e)$_2$] a été découvert en même temps que le complexe [(cod Ir H Cl$_2$)$_2$][41,42]. même que son homologue avec le rhodium[40], il est obtenu par action du mé-anol sur les complexes chloro-cyclooctadiène-1,5, en présence de carbonate sodium.

faut noter que placés dans les mêmes conditions les complexes [cod Pt Cl$_2$] [cod Pd Cl$_2$] réagissent différemment[144,145]. L'anion méthoxo se fixe pré-rentiellement sur l'une des doubles liaisons du cyclooctadiène-1,5 (Figure 1).

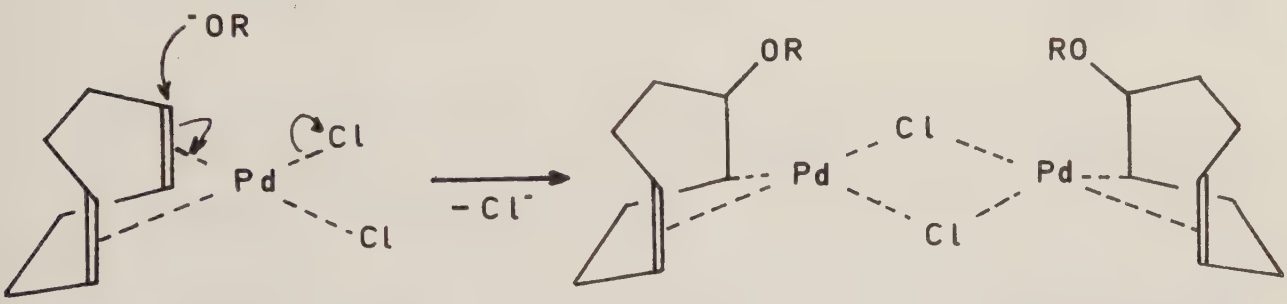


Figure V-1 : Réaction des anions alcoxo sur le complexe [cod Pd Cl$_2$] (références 144 et 145)

tte différence reflète les variations de propriétés des sites d'attaque cléophile (le métal et les atomes de carbone de la double liaison) lorsque on passe d'une colonne de la classification périodique à une autre. Il est d'ailleurs pas exclu que le premier stade de cette réaction soit la ordination de l'anion alcoxo sur le métal.

B

étude des complexes [(cod Ir OR)$_2$]

B$_1$ préparation

La synthèse du di-μ-méthoxo bis (η -cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) a été étendue[128,146] aux dérivés des alcools supérieurs aliphatiques : éthanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol et n-octanol, ainsi qu'aux phénols : phénol et p-nitrophénol.

Nous obtenons facilement les complexes à radicaux aliphatiques en faisant réagir les alcools correspondants sur le dérivé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ en présence de carbonate de sodium (figure V-2)

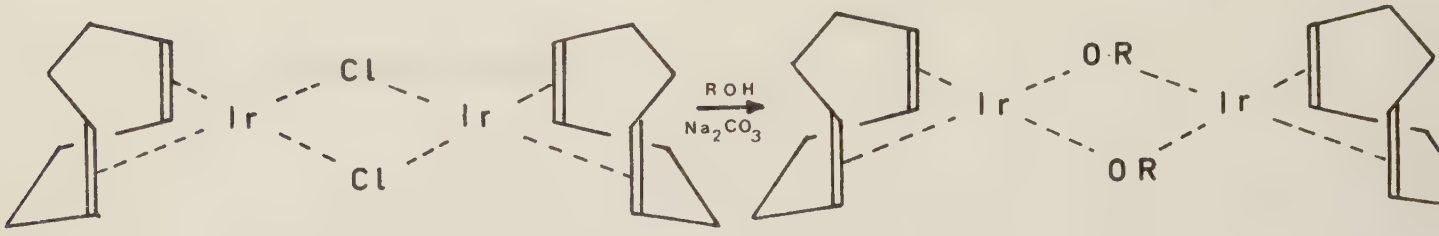


Figure V-2 : Réaction de synthèse des dérivés $[(cod\ Ir\ OR)_2]$

Si, pour les dérivés correspondant aux premiers termes, les rendements sont bons (70-80 %), ils diminuent rapidement pour les termes supérieurs, par suite de la plus grande solubilité des complexes dans le milieu réactionnel et également parce qu'ils sont de plus en plus oxydables.

Il nous a été possible dans certains cas de les recristalliser par dissolution dans le chorure de méthylène (sec et bien désaéré) et reprécipitation par l'alcool correspondant. Ceci n'a pas été possible pour les complexes correspondant à l'isopropanol et au tertio-butanol.

Dans ces composés le groupement alcoxo est assez labile, c'est ainsi qu'un alcool peut déplacer le groupement alcoxo correspondant à un alcool moins acide. Par simple action du méthanol sur les complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$ avec R = t-C_4H_9 et R = C_8H_{17}, nous obtenons le dérivé di-μ-méthoxo bis (η -cyclooctadiène-1,5)diiridium(I). Ils sont par contre inertes vis-à-vis de l'eau du fait d'un caractère hydrophobe marqué.

Nous avons employé cette réaction de déplacement pour préparer avec un excellent rendement les dérivés à radicaux aromatiques, R = C_6H_5 et R = p-NO_2-C_6H_4, par action des phénols correspondants sur le complexe $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ (figure V-3)

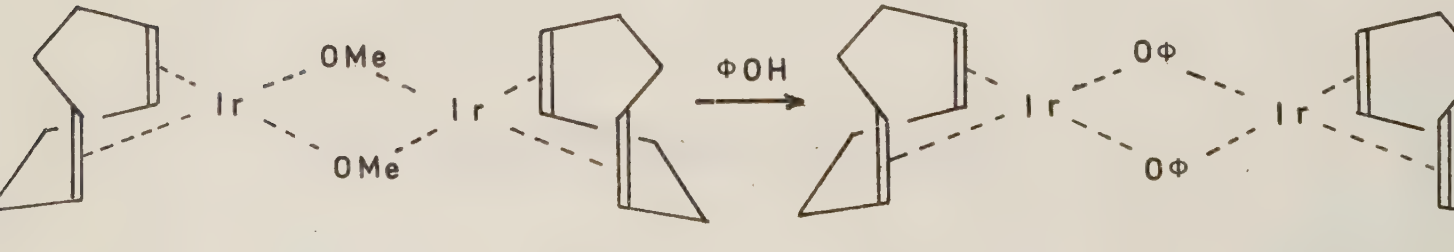


Figure V-3 : Réaction de déplacement

L'analyse élémentaire (tableau V-1) permet de caractériser ces divers complexes.

OR	Formule	M Théo.	Ir %		C %		H %		O%	
			trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.	différ.	calc.
CH_3	$Ir_2C_{18}H_{30}O_2$	662,88	58,20	58,00	32,30	32,62	4,64	4,56	4,86	4,83
C_2H_5	$Ir_2C_{20}H_{34}O_2$	690,93	55,26	55,64	34,69	34,77	4,84	4,96	5,21	4,63
C_3H_7	$Ir_2C_{22}H_{38}O_2$	718,99	54,50	53,47	37,08	36,75	5,44	5,33	2,98	4,45
iC_3H_7	$Ir_2C_{22}H_{38}O_2$	718,99	-	53,47	36,96	36,75	5,18	5,33	-	4,45
nC_4H_9	$Ir_2C_{24}H_{42}O_2$	747,04	52,70	51,46	38,41	38,59	5,69	5,67	3,20	4,28
C_6H_5	$Ir_2C_{28}H_{34}O_2$	787,02	49,32	48,85	42,53	42,73	4,48	4,35	3,67	4,07

Tableau V-1 : Analyse élémentaires des complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$

B2 données cristallographiques

Nous avons regroupé, à fin de caractérisation, les raies les plus intenses des diagrammes de diffraction X des complexes qui ont pu être obtenus cristallisés. Ainsi que le montrent le tableau V-2 et le diagramme de la figure V-4, il n'existe apparemment pas d'isotypie dans cette famille.

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X

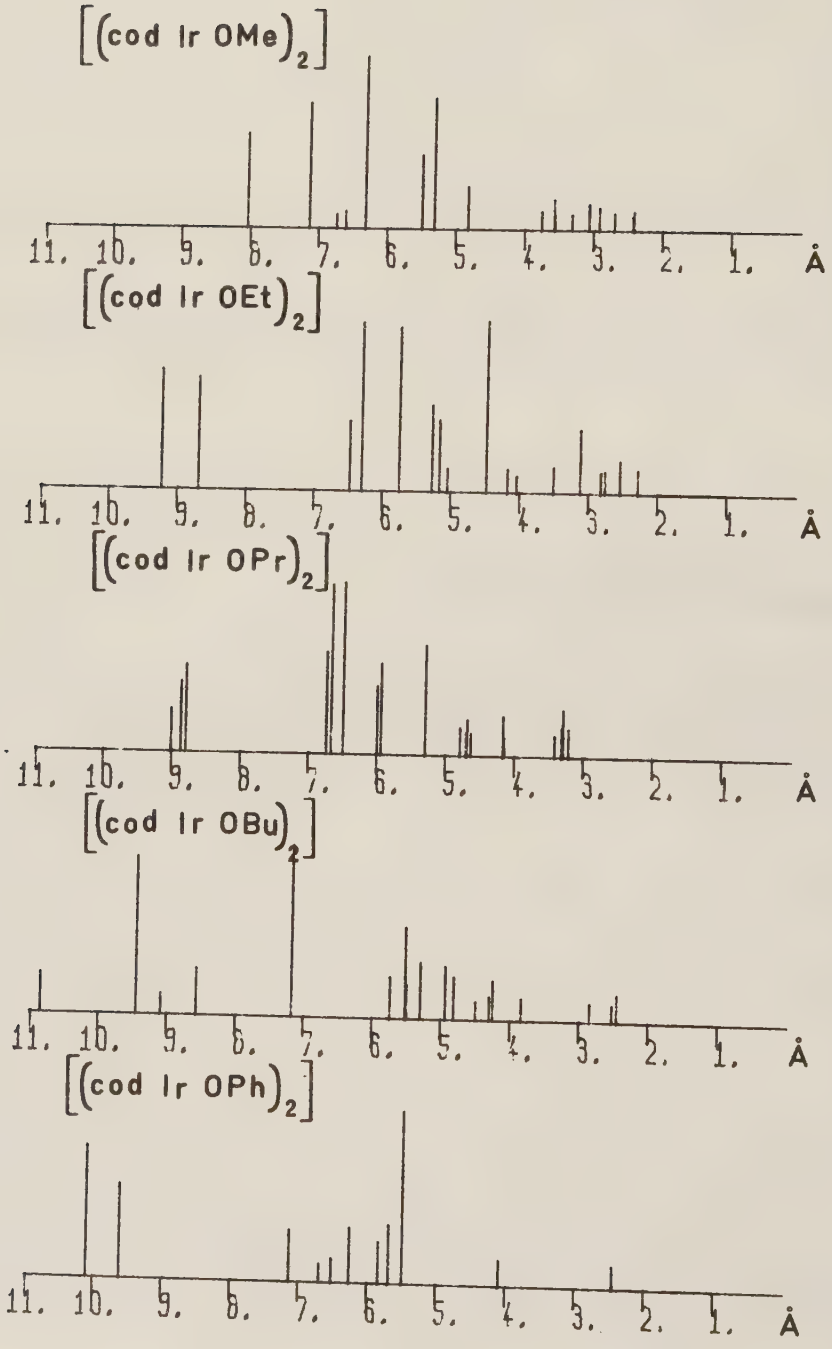


Figure V-4 : Diagrammes de diffraction X (schémas)

[(cod Ir OMe)$_2$]		[(cod Ir OEt)$_2$]		[(cod Ir OPr)$_2$]		[(cod Ir OBu)$_2$]		[(cod Ir OPh)$_2$]	
d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o
8,05	55	9,24	70	9,02	25	10,85	23	10,10	77
7,14	73	8,70	66	8,87	41	9,45	92	9,62	55
6,74	8	6,47	40	8,81	50	9,09	10	7,14	30
6,61	10	6,30	99	6,74	60	8,57	30	6,71	10
6,32	100	5,75	95	6,67	99	7,18	100	6,53	14
5,49	40	5,27	50	6,50	100	5,74	25	6,27	30
5,32	75	5,16	40	6,00	40	5,52	50	5,84	25
4,82	25	5,04	15	5,95	55	5,49	20	5,69	35
3,756	10	4,48	100	5,30	65	5,30	35	5,49	100
3,567	20	4,18	15	4,79	15	4,93	30	4,10	15
3,556	10	4,04	10	4,70	15	4,81	25	2,454	15
3,317	10	3,507	15	4,68	20	4,49	10		
3,066	15	3,116	40	4,64	15	4,30	15		
2,926	15	2,826	10	4,16	25	4,25	25		
2,697	10	2,806	10	4,14	10	3,829	15		
2,422	10	2,771	15	3,416	10	2,847	10		
2,401	10	2,547	20	3,322	20	2,530	10		
		2,282	15	3,290	25	2,463	20		
				3,216	15				

Tableau V-2 : Distances réticulaires des raies les plus intenses des diagrammes de poudres des composés [(cod Ir OR)$_2$] Chambre SEEMANN-BOHLIN, λK_{α_1} Fe

L'étude radiocristallographique du di-μ-méthoxo bis (η -cyclooctadiène -1,5)diiridium(I) par TABRIZI[131,147] montre que ce composé cristallise dans le système monoclinique (tableau V-3).

$[(cod\ Ir\ OMe)_2]$
Groupe spatial : C_{2h}^5 $P\ 2_1/c$ (Système monoclinique)
a = 8,655 (0,003) Å
b = 21,250 (0,015) Å
c = 12,624 (0,004) Å
β = 130,68 (0,03) °
Z = 4

Tableau V-3 : Caractéristiques cristallographiques du complexe $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ (références 131 et 147)
Les valeurs des écarts types sur les paramètres sont indiquées entre parenthèses.

L'accroissement du volume par entité formulaire, en passant du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ (V/Z = 427 - 429 Å^3) au dérivé $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ (V/Z = 443 Å^3) est compatible avec la différence d'encombrement des groupements du pont, définie à partir des rayons de VAN DER WAALS[148,149] (différence calculée : $2x(V_{MeO} - V_{Cl})$ = 18 Å^3, différence expérimentale : 15 Å^3).
Ceci nous conduit à penser qu'il n'y a pas d'autres différences de structure moléculaire entre ces composés.

B3 étude par analyse thermogravimétrique

Nous pouvions attendre des variations de la nature des radicaux R dans les complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$ une modification de leur comportement thermique. Ceci nous a conduit à en entreprendre l'étude par analyse thermogravimétrique dans des conditions de montée en température identiques ($30°C.h^{-1}$). Nous avons opéré en atmosphères d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et sous vide dynamique.

Nous n'observons pas de régularité dans les variations des températures caractéristiques en fonction de la nature des radicaux R.

B31 A.T.G. en atmosphère d'hydrogène

En atmosphère d'hydrogène, la réduction débute rapidement mais son achèvement est assez lent (figure V-5).

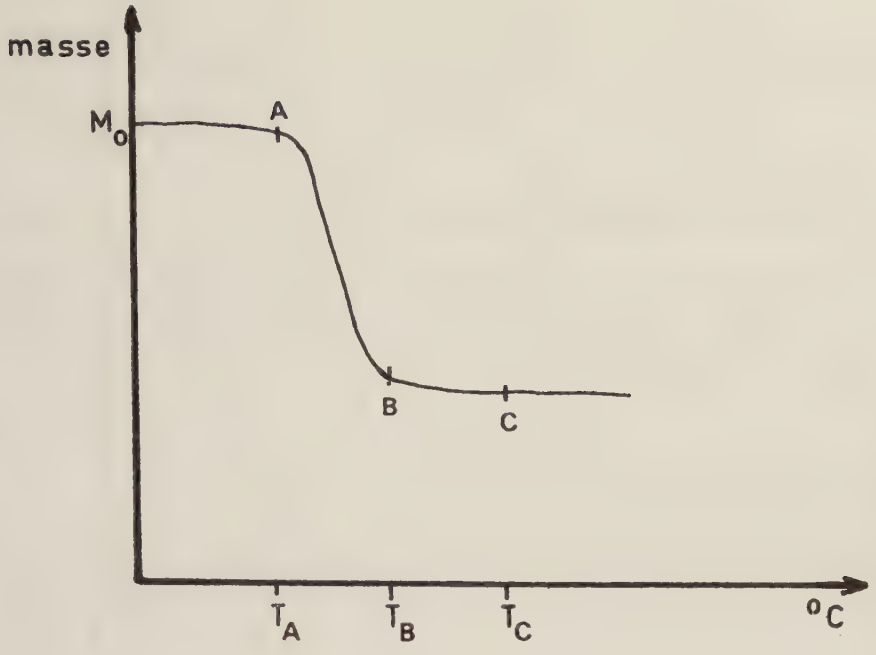


Figure V-5 : Allure des courbes d'A.T.G. en atmosphère d'hydrogène.
Les températures T_A, T_B, T_C sont indiquées dans le tableau V-4.

Le résidu est de l'iridium métallique.

Nous avons rassemblé dans le tableau V-4 les températures caractéristiques des différentes étapes de la réduction des complexes. Les températures T_A et T_C correspondent respectivement à une perte de masse de 1 % et de 99 % de la perte totale, T_B correspond à la fin de la réduction rapide.

OR	Températures °C		
	T_A*	T_B*	T_C*
OMe	66	80	375
OEt	73	100	350
OPr	77	100	350
OBu	62	85	330
OPh	83	100	410

Tableau V-4 : Températures caractéristiques des A.T.G. des complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$ en atmosphère d'hydrogène.

* Les températures T_A, T_B et T_C correspondent aux points de la figure V-5. Vitesse de montée en température : 30°C h^{-1}

B_3 II A.T.G. en atmosphère d'azote

En atmosphère d'azote la décomposition est très complexe. Si nous observons sur les courbes d'A.T.G. des accidents intermédiaires pour les premiers termes (figure V-6), il ne nous a pas été possible d'isoler les produits correspondants.

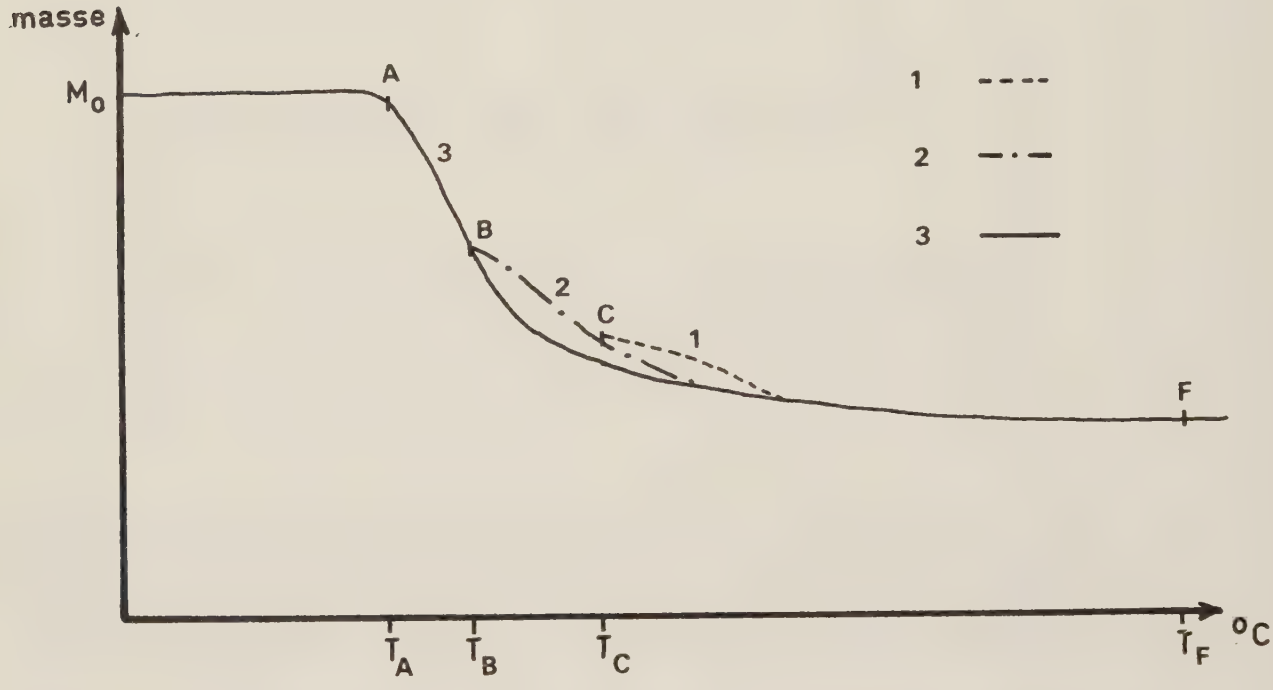


Figure V-6 : Allure des courbes de thermolyse en atmosphère d'azote. Vitesse de montée en température 30°C.h^{-1}

Ces accidents sont de moins en moins nets lorsque la chaîne carbonée du radical s'allonge. Les températures correspondant aux divers points des courbes d'A.T.G. (A,B,C et F) sont rassemblées dans le tableau V-5. Elles ne révèlent aucune régularité.

Le résidu, correspondant à de l'iridium souillé de produits carbonés n'est obtenu qu'à haute température (T_F : 800°C - 900°C).

OR	Type de courbe (figure V-6)	T_A °C	T_B °C	T_C °C	T_F °C
OMe	1	162	195	237	847
OEt	2	137	177		810
OPr	2	167	191		850
OBu	2	121	181		845
OPh	3	167	201		882

Tableau V-5 : Températures caractéristiques de l'A.T.G. des complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$ en atmosphère d'azote.
Les températures $T_A \ldots T_F$ se rapportent aux points de la courbe présentée figure V-6.

B_3^{III} A.T.G. en atmosphère d'oxygène

Plus intéressante est l'analyse thermogravimétrique en atmosphère d'oxygène. Elle révèle en effet qu'à une température relativement basse (130°C -180°C) la décomposition est "explosive".

Elle conduit à de l'iridium, qui intervient vraisemblablement dans la combustion rapide des produits organiques formés.

Cette décomposition "explosive" est d'ailleurs une caractéristique commune à tous les composés que nous avons étudiés.

Contrairement au cas du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ cette décomposition se produit sans augmentation de masse préalable. Il ne semble donc pas y avoir d'addition d'oxygène avant la décomposition.

L'allure des courbes d'A.T.G. en atmosphère d'oxygène est présentée figure V-7 et les températures caractéristiques sont rassemblées dans le tableau V-6.

OR	Température de	
	début de décomposition "explosive",°C	fin de décomposition "explosive",°C
OMe	139	141
OEt	132	133
OPr	174	175

Tableau V-6 : Températures caractéristiques de l'A.T.G. des complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$ en atmosphère d'oxygène

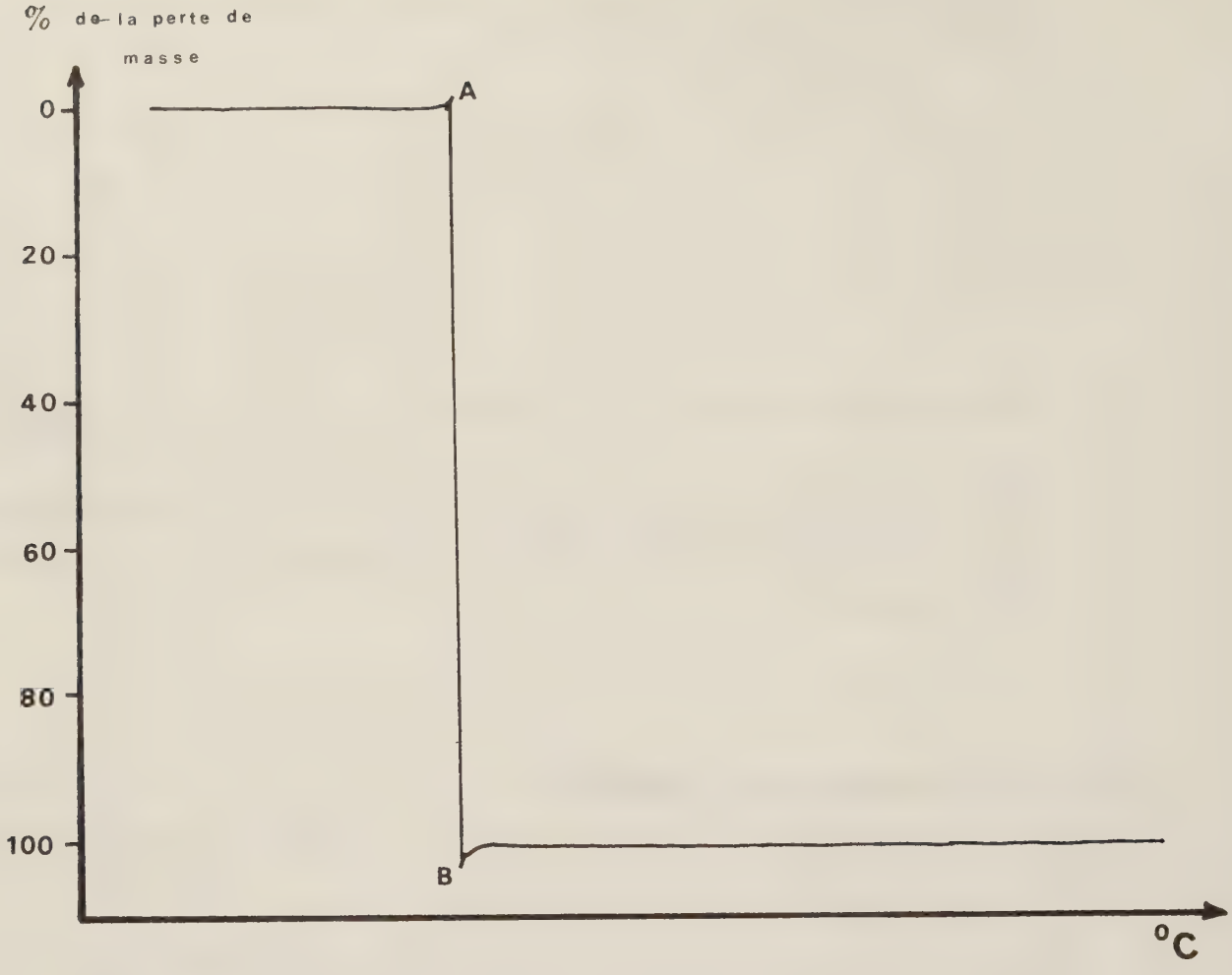


Figure V-7 : Allure de la courbe d'A.T.G. en atmosphère d'oxygène.
A : début de décomposition explosive
B : fin de décomposition explosive

B_3^{IV} A.T.G. sous vide

Nous avons constaté lors des expériences d'A.T.G. sous vide dynamique (10^{-5}torr) que les premiers termes, correspondant à R = Me et R = Et, sont sublimables (à 152°C et 154°C respectivement). Pour les autres termes il y a en même temps dégradation du produit (tableau V-7).

OR	Température de sublimation (correspondant à une perte de masse de 5 % de la perte totale) °C
OMe	152
OEt	154
OPr	126*
OBu	107*
OPh	203*

Tableau V-7 : A.T.G. sous vide dynamique (10^{-5}torr)
: sublimation avec décomposition.

L'allongement de la chaîne carbonée n'entraîne pas d'augmentation de la volatilité. Il ne faut pas oublier cependant que nos études sont conduites en dynamique et ne correspondent pas aux conditions d'équilibre de la sublimation.

B4 spectrophotométrie infrarouge

Les spectres infrarouges des divers complexes sont rapportés tableau V-8 et figures V-8 et V-9.

Les spectres des composés $[(cod\ Ir\ Oi\text{-}Pr)_2]$ et $[(cod\ Ir\ Ot\text{-}Bu)_2]$ qui n'ont pu être recristallisés présentent des bandes ν (OH) vers 3500 cm^{-1}. Nous les attribuons à la présence des alcools correspondants en impureté. L'existence d'une bande fine à 3545 cm^{-1} pourrait caractériser des molécules d'alcool ne présentant pas de liaisons hydrogène, qui sont peut être insérées dans le réseau cristallin.

Ceci est à rapprocher des premières observations de CHATT et VENANZI[40] qui trouvaient une bande à 3280 cm^{-1} dans le spectre du complexe $[(cod\ Rh\ OMe)_2]$, bande qui n'a pas été observée par ROBINSON et SHAW[42].

Nous retrouvons dans ces spectres les caractéristiques essentielles que nous avons relevées à propos du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$. Elles confirment la formule de ces composés. En particulier l'absence de bande ν ($\geqslant$ C-H) au-dessus de 3000 cm^{-1} est un indice d'une tétracoordinance plane.

L'existence d'un pont alcoxo se reflète par la présence d'une bande ν (O-C) vers 1050 cm^{-1}. Dans les composés à radicaux aliphatiques la position de cette bande varie peu d'un complexe à l'autre (1050 - 1063 cm^{-1}) mais son intensité diminue dans le cas des radicaux secondaires ou tertiaires.

De même que pour les complexes $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, la complexité des spectres rend leur interprétation difficile. Nous avons pu cependant relever quelques caractéristiques, pour la plupart liées à la nature du radical R.

Nous noterons en particulier que, dans le cas des complexes à radicaux ramifiés (iso-propyle et tertio-butyle), la bande intense observée vers 1370 cm^{-1} dans le cas des composés à radicaux linéaires disparait et est remplacée par une bande moyenne ou faible située vers 1350 cm^{-1}. Il en est de même des bandes moyennes observées vers 1050 cm^{-1}, attribuées à la vibration ν (O-C)[150], qui sont remplacées par des bandes moyennes vers 1070 cm^{-1}. Nous attribuons ces modifications à l'absence de groupement CH_2 dans ces complexes.

Cette caractéristique se retrouve également dans le cas des dérivés à radicaux aromatiques. Ces derniers présentent en plus les bandes caractéristiques des vibrations du noyau benzénique : ν ($\geqslant$C-H) à 3070-3050-3030 et 3015 cm^{-1}, ν (-C=C-) à 1580 et 1482 cm^{-1}, γ ($\geqslant$ C-H) à 773 cm^{-1}, et δ' (-C=C-) à 694 cm^{-1} ainsi que ν ($\geqslant$ C-O) à 1066 cm^{-1} [151].

Par analogie avec les spectres des complexes $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, nous attribuons la bande observée vers 420 cm^{-1} à la vibration ν (Ir-cod).

OR							
OMe	OEt	OPr	OBu	OOc	OPh	OiPr	OtBu
							3590 f
						3545 m	3545 F
						3465 ép.	3430 ép.
						3320 m	3320 F
							3105 ép.
					3070 f		
					3050 f ép.		
					3030 f		
					3015 f ép.		
		2975 tf ép.				2975 ép.	
2968 m	2970 F	2965 tf ép.	2970 F	2970 f ép.	2970 m		
2950 m ép.		2950 m	2940 tf ép.	2950 m ép.	2965 tf ép.	2960 m	
	2930 m		2930 f	2930 m	2935 m	2930 m	2940 mF
2918 m	2910 m	2920 F	2910 f	2920 f ép.	2910 tf ép.	2905 m	2905 ép.
2878 F	2870 F	2875 m ép.	2875 F	2875 m	2880 m	2872 m	2870 mF
2858 f		2864 m		2858 m			
2828 m	2830 m	2830 m	2830 m	2830 m	2835 m	2825 m	2825 mF
2810 m							
2100 tf							1625 F
					1580 F		
					1482 TF		
1468 F	1468 F	1467 m ép.	1469 m	1468 F	1472 tf ép.	1467 m	1465 F
	1449 tf ép.	1452 f ép.	1450 f ép.		1446 m		
1443 F	1437 F	1442 m	1437 F	1442 F		1442 F	1442 F
	1422 tf ép.	1425 m ép.	1425 tf ép.			1422 m	1422 m ép.
1372 tf	1372 F	1375 F	1372 F	1370 F			
		1360 f ép.					
1352 tf	1342 f	1352 m	1350 tf	1350 f		1355 tf	1350 f
		1333 tf		1335 tf			1335 f
1320 F	1317 m	1318 m	1318 m	1318 F	1322 m	1318 F	1317 TF
1295 m	1293 m	1294 m	1295 m	1292 m	1295 f	1290 m	1290 m
			1290 tf ép.				
		1267 f					
		1252 f			1250 tf ép.		
1228 F	1224 m	1225 m	1227 m	1225 m	1222 tf	1225 m	1222 m
1201 F	1200 m	1200 m	1203 m	1200 m		1202 m	1197 m
		1175 f					1175 tf
1168 f ép.	1167 f		1167 f	1168 f		1165 m	1165 m
1152 m	1148 F	1150 m	1150 m	1152 m	1157 m	1150 mF	1148 mF
	1087 F	1092 F	1088 m				
	1073 tf ép.			1068 f ép.	1066 m	1070 m	1072 m
1051 TF	1048 TF	1063 TF	1048 TF	1050 F			
				1030 f ép.			
				1010 m	1018 F		
1000 F	1000 m	1000 F	1002 m	998 m	1004 m	997 mF	995 F
		975 F			978 m	978 m	975 TF
966 F	968 F	964 F	968 F	971 F		965 m ép.	
				917 f ép.	922 f	925 m	
905 F	900 F	904 F	900 F	905 m	900 tf ép.	908 F	908 F
891 m	890 tf ép.	890 m	890 tf ép.	889 f	894 f	898 F	880 f ép.
868 F	868 f	870 m	870 m	870 m	870 m	867 m	868 m
				830 m	845 m	828 F	830 m
820 F	820 m	820 m	822 m		825 m		
806 m	802 m	805 m	804 m	806 m		802 m	805 m
778 m	775 m	788 m	777 m	778 m	773 F	778 m	778 m
					752 tf ép.		
718 m				721 f	694 F	692 f	
					598 m		
					580 m		
		562 TF		560 F			
548 F	540 F	535 tf ep.	542 f		535 tf		540 mF
522 F	515 f ép.	515 tf	518 f	517 f ép.		525 m	518 m ép.
501 m ép.	498 m	498 F	498 m	498 m	496 m	492 m	495 F
	463 tf	485 f ép.	460 f	472 m	462 F		452 mF
422	420 m	422 m	420 m	422 m	420 f	410 m	
			392 f		392 f		392 m
358 f		358 tf	370 tf				370 f
							347 m
326 f	320 f	324 m	320 f				325 m

TABLEAU V-8 : *Spectres infrarouges des complexes* $[(cod\ Ir\ OR)_2]$

Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}

Intensités des bandes : TF : très forte, F : forte, mF : moyennement forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible

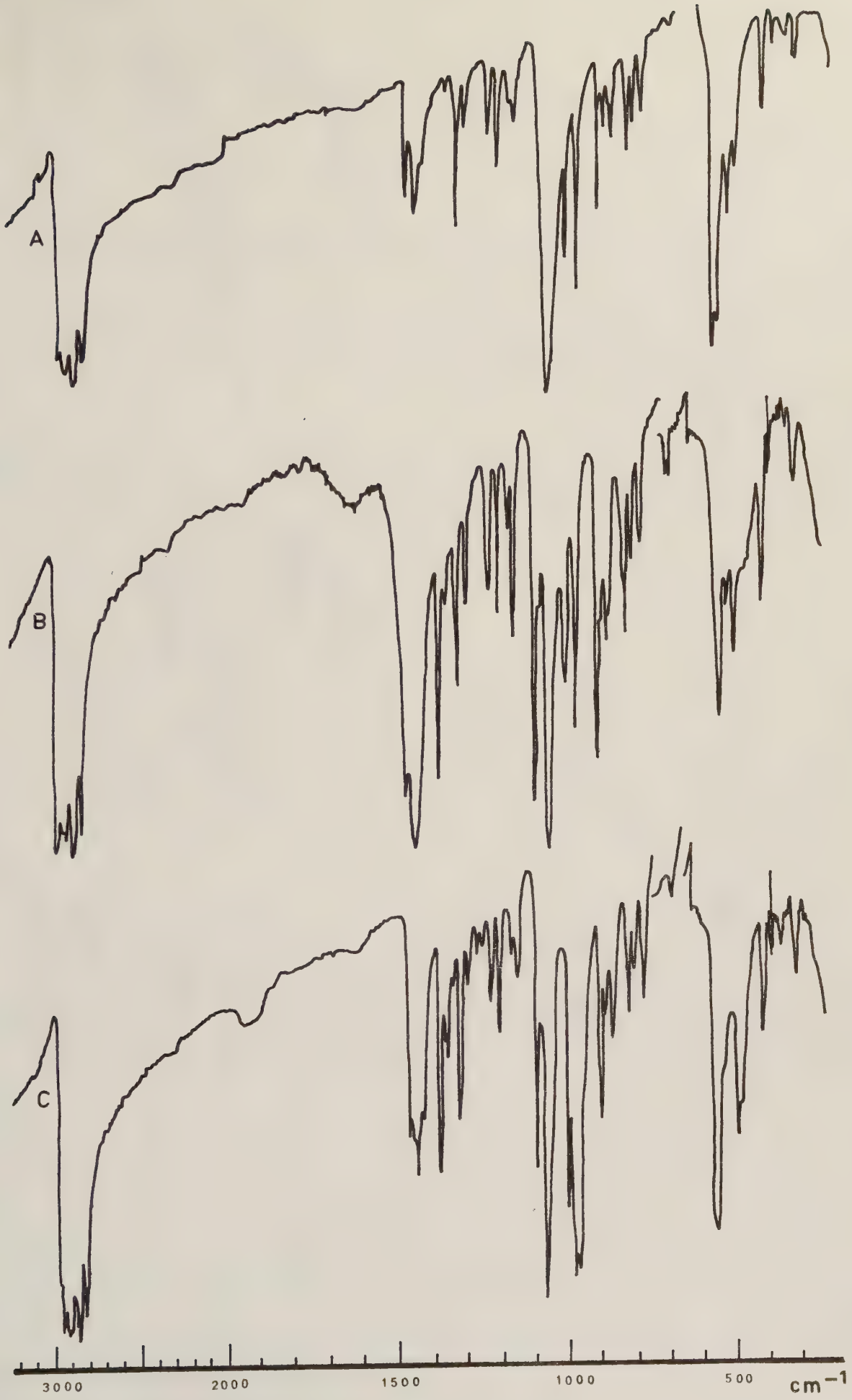


Figure V-8 : Spectres infrarouges.

A : $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ B : $[(cod\ Ir\ OEt)_2]$

C : $[(cod\ Ir\ OPr)_2]$

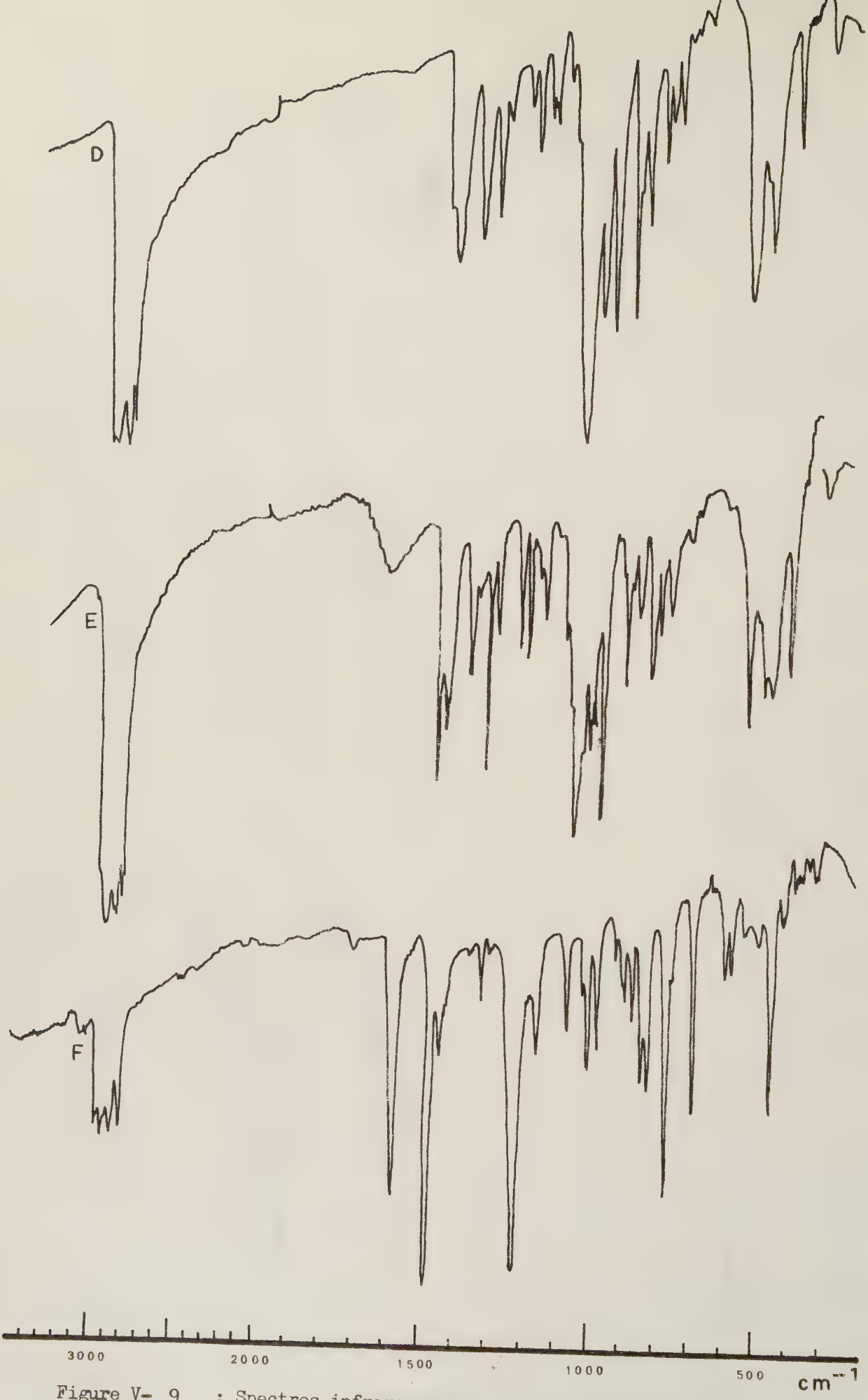


Figure V- 9 : Spectres infrarouges.

D : $[(cod\ Ir\ OBu)_2]$ E : $[(cod\ Ir\ OOc)_2]$

F : $[(cod\ Ir\ OPh)_2]$

B5 spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de R.M.N. présentent de grandes analogies, en particulier au niveau des signaux caractéristiques desprotons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 qui restent fixes d'un complexe à l'autre. Les signaux caractérisant les protons des radicaux R se trouvent à une position normale.

L'étude par R.M.N. ne peut pas être développée plus avant par suite du peu de solubilité des complexes à chaîne R longue et de la grande facilité d'oxydation de leurs solutions. (Elles ont dans tous les cas été préparées en atmosphère d'azote).

Les résultats sont présentés tableau V-9.

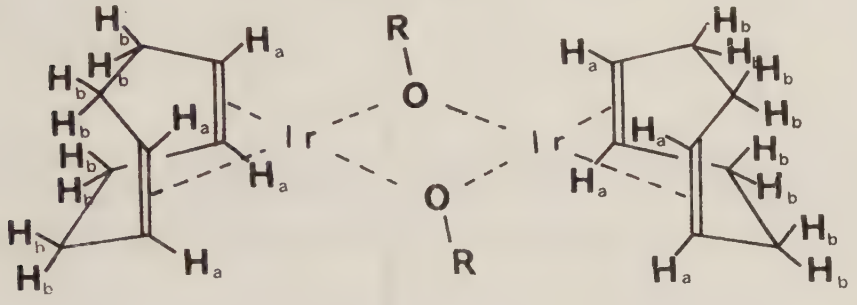


Figure V-10 : Différents types de protons du coordinat cyclooctadiène-1,5

Nous remarquerons seulement que le signal des protons oléfiniques est fortement déplacé vers les champs forts par rapport à celui observé dans le spectre du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

OR	δ en ppm , attributions et intégrations ((n p))		
	cyclooctadiène-1,5		-O-R
	protons oléfiniques (a) =C-H	protons des groupements CH_2 (b)	
OMe	3,5 ppm* (8p)	2,2 ppm* (8p) 1,4 ppm* (8p)	$-OCH_3$ 3,20 ppm (6p) singulet
OEt	3,5 ppm* (8p)	2,2 ppm* (8p) 1,4 ppm* (8p)	$-O-CH_2-CH_3$ 3,3 ppm (4p) quadruplet ; $-O-CH_2-CH_3$ 1,1 ppm (6p) triplet ; $J(CH_2-CH_3) = 7$ Hz
OPr	3,5 ppm* (8p)	2,15 ppm* (8p) 1,45 ppm* (8p)	$-O-CH_2$ 3,2 ppm (4p) triplet ; CH_2 1,45 ppm* (4p) ; CH_3 0,75 ppm (6p) triplet ; $J(CH_2-CH_2) = 7$ Hz
OBu	3,5 ppm* (8p)	2,25 ppm* (8p) 1,45 ppm* (8p)	$-O-CH_2$ 3,2 ppm (4p) triplet ; CH_2-CH_2 1,45 ppm* (8p) ; CH_3 0,95 ppm (6p) triplet

Tableau V-9 : Spectres de R.M.N. des complexes $[(cod\ Ir\ OR)_2]$
Les attributions (a) et (b) sont figurées sur la figure V-10
* : massif complexe centré à..

B6 conclusion

En conclusion de l'étude de la famille des complexes [(cod Ir OR)$_2$] nous retiendrons seulement la facilité d'obtention des premiers termes (R = Me et R = Et) ainsi que des dérivés à radicaux aromatiques, ce qui permet leur utilisation comme matière première dans des synthèses.

Nous n'avons pas observé de régularités dans leurs comportements thermiques en fonction de la nature du radical R. Enfin, il faut noter leur grande facilité d'oxydation en solution. En particulier, dans les alcools correspondants, en présence de traces d'eau, leur oxydation par l'air donne des produits fortement colorés en rouge. Lorsque la chaîne carbonée du radical R s'allonge cette oxydation devient de plus en plus facile. Nous n'avons pu isoler aucun produit défini, ni mettre en évidence la formation de composés "péroxydés" (test avec l'iodure de potassium en solution acétique). Ces solutions rouges se décolorent à la longue.

B7 description du mode opératoire de synthèse du di-μ méthoxo bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium _ (les autres complexes sont préparés d'une manière analogue)

Dans un ballon de 500 cm^3 on ajoute 6,7 g de dérivé [(cod Ir Cl)$_2$] (nous avons utilisé la variété orthorhombique) (0,01 mole) finement broyé et 3 g (0,03 mole environ) de carbonate de sodium à 300 cm^3 de méthanol distillé. La suspension est agitée mécaniquement pendant une heure à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi dans la glace. Le précipité de complexe [(cod Ir OMe)$_2$], mélangé aux sels minéraux est filtré. Les sels minéraux sont éliminés par lavage à l'eau. La poudre obtenue est séchée et enfin recristallisée dans un mélange de méthanol et de chlorure de méthylène. Rendement final 5,6 g (0,0085 mole) soit 85 % par rapport à l'iridium.

Ce rendement décroit lorsqu'on utilise des alcools supérieurs pour atteindre seulement 10 % avec le n-octanol.

B8 description du mode opératoire de synthèse du di-μ-phénoxo bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium (I)

Dans un ballon de 100 cm^3 on dissout 2,72 g de phénol (0,03 mole) dans 20 cm^3 de chlorure de méthylène, rectifié sous azote. On ajoute 6,6 g de di-µ-méthoxo bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) (0,01 mole) dissous dans 30 cm^3 du même solvant. Le complexe di-µ-phénoxo bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) précipite instantanément (poudre vert pâle). Il est essoré, lavé avec deux fois 15cm^3 d'éthanol et séché sous pression réduite. Rendement : 6,3 g soit 80 % par rapport à l'iridium.

CHAPITRE 6

étude de la réaction du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium(I) avec l'alcool allylique – le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) bis (η-éther di-allylique) diiridium (I) et le chloro (η-cyclooctadiène-1,5)(η-propène)iridium(I)

A — introduction

la suite de notre étude sur les complexes di-μ-alcoxo bis (η-cyclooctadiè-1,5)diiridium(I), il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du mposé [(cod Ir Cl)$_2$] vis-à-vis d'autres alcools et en particulier de l'al-ol allylique qui comporte une insaturation en β. La réaction entre cet al-ol et le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) est très com-exe.

us présenterons les résultats de son étude dans le prochain chapitre.

tons simplement que le complexe [(cod Ir Cl)$_2$] réagit sur l'alcool allyli-e à chaud avec un dégagement gazeux vigoureux. Par refroidissement nous ons pu isoler du milieu réactionnel deux nouveaux complexes définis dont us allons préciser ici la nature et les propriétés physicochimiques.

s résultats obtenus indiquent qu'il s'agit :

du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5)bis(η-éther diallylique)diiridium (I)[128,152] [(cod eda Ir Cl)$_2$] ;

et du chloro (η-cyclooctadiène-1,5)(η-propène)iridium(I)[128,153] [cod C_3H_6 Ir Cl]

B — le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) bis (μ-éther diallylique) diiridium (I) [(cod eda Ir Cl)$_2$]

B1 — préparation

Au refroidissement du mélange réactionnel alcool allylique [(cod Ir Cl)$_2$] il se dépose, entre autre, des paillettes blanches que nous avons isolées.

Les résultats des premières études physicochimiques (analyse élémentaire, spectre I.R.) nous ont indiqué que ce produit renfermait de l'éther diallylique.

Nous avons pu le synthétiser directement avec de meilleurs résultats par action de l'éther diallylique sur le complexe [(cod Ir Cl)$_2$] en solution dans le tétrahydrofurane, en atmosphère d'azote. La réaction est très rapide et se traduit par une décoloration du milieu réactionnel et par la précipitation du complexe.

Il ne se forme pas de produits secondaires.

Les résultats des analyses élémentaires (tableau VI-1) conduisent à la formule brute $(C_{14}H_{22}OIrCl)_n$.

	C%	H%	Cl%	Ir% *
mode opératoire 1	37,45	5,14	8,10	44,10
mode opératoire 2	38,55	5,28	8,30	44,15
valeurs calculées pour $C_{14}H_{22}OIrCl$	38,60	5,45	8,14	44,13

Tableau VI-1 : Résultats des analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires ne sont cohérents que lorsque celles-ci sont effectuées sur des produits fraîchement préparés

* : titre déterminé par A.T.G. en atmosphère d'hydrogène.

mode opératoire 1 : préparation à partir de l'alcool allylique

mode opératoire 2 : préparation à partir de l'éther diallylique

B2 propriétés physicochimiques et identification

Nous allons examiner les propriétés physicochimiques de ce complexe en vue d'en déduire des informations sur sa structure.

B2' étude des produits de décomposition par le cyanure de potassium

Tout d'abord la présence d'un coordinat éther diallylique est confirmée par l'étude des produits de décomposition par le cyanure de potassium.

Nous faisons réagir une solution du complexe dans le chlorure de méthylène avec une solution aqueuse de KCN. Après agitation et décantation nous étudions la phase organique (préalablement séchée sur Na_2SO_4) par chromatographie en phase vapeur.

Nous trouvons deux produits :

. le cyclooctadiène-1,5
. et l'éther diallylique.

A la lumière de ce résultat, l'analyse élémentaire correspond à : cod Ir Cl + $(C_3H_5)_2O$.

B 2" spectrophotométrie infrarouge

Le mode de fixation de l'éther diallylique peut se déduire de l'étude du spectre infrarouge.

Une première remarque s'impose : dans le cas de la préparation à partir de l'alcool allylique, nous n'observons pas de bande ν (O-H). Ceci confirme qu'il se modifie au cours de la réaction. D'autre part, quelque soit le mode de synthèse, nous observons les bandes attribuées par KUKUSHKIN, PAKHOMOVA et IVANNIKOVA[154] à $\nu_{asymétrique}(CH_2\text{-}O\text{-}CH_2)$ (1090 cm^{-1}) et $\nu_{symétrique}(CH_2\text{-}O\text{-}CH_2)$ (965 cm^{-1}) dans le complexe [éther diallylique Pt Cl_2].

Enfin il n'apparait pas de bande ν (C=C libre) ce qui nous indique que l'éther diallylique est fixé à l'iridium par l'intermédiaire de ses doubles liaisons.

B 2"' analyse thermogravimétrique

Un renseignement décisif est apporté par l'analyse thermogravimétrique.

B 2"'A- A.T.G. en atmosphère d'azote— *En atmosphère d'azote nous observons sur le thermogramme (vitesse de montée en température 30°C.h^{-1}), un palier de masse entre 95°C et 200°C, puis la décomposition se poursuit lentement pour conduire à l'iridium à haute température. (Pour obtenir un résidu mieux défini nous avons arrêté le chauffage en atmosphère d'azote à 275°C et l'avons repris en atmosphère d'hydrogène dans l'expérience présentée figure VI-1).*

Nous avons isolé le produit correspondant au palier et nous l'avons identifié par spectrophotométrie infrarouge comme étant le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

La perte de masse correspond à une molécule d'éther diallylique par atome d'iridium

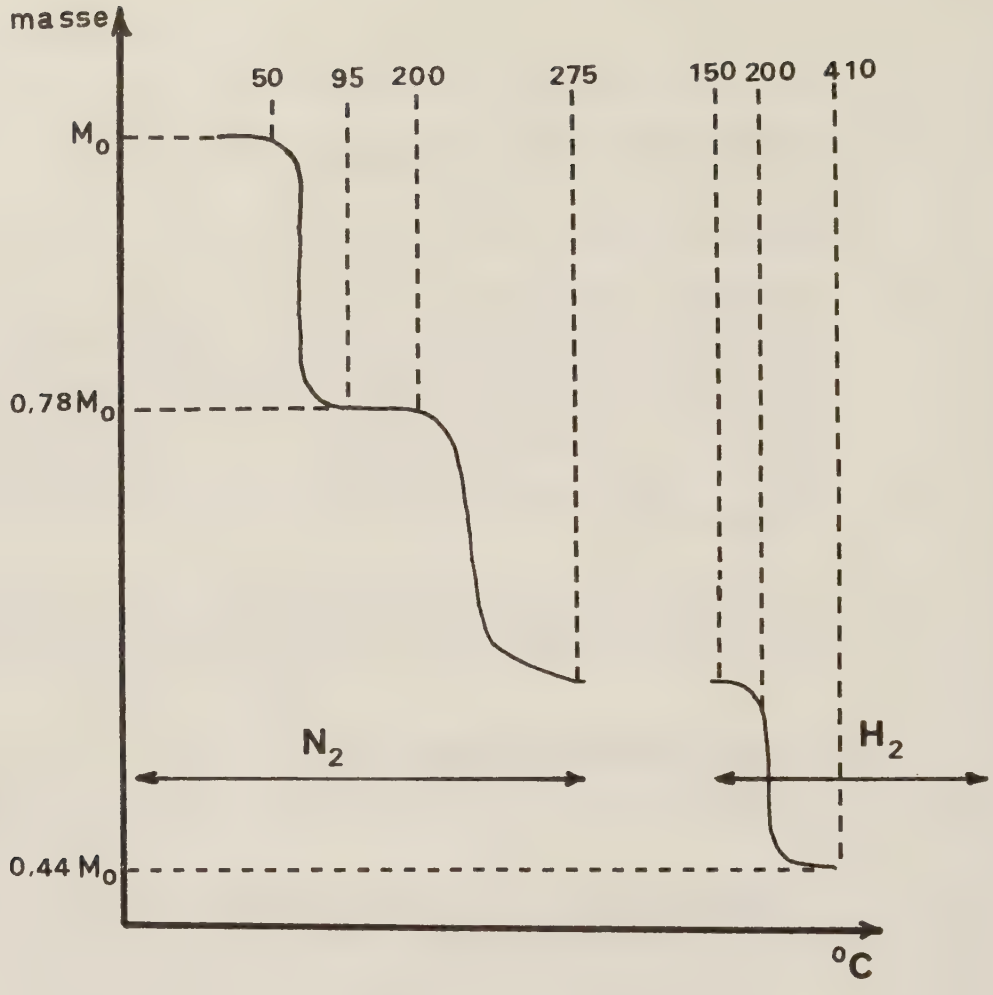


Figure VI-1 - A.T.G. en atmosphère d'azote

$B_2^{III B}$ **_ A.T.G. en atmosphère d'oxygène**_*En atmosphère d'oxygène il y a également, au début du chauffage perte d'une molécule d'éther diallylique par atome d'iridium. Puis le complexe* $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ *formé s'oxyde avec gain de masse et enfin nous assistons à la décomposition "explosive" que nous avions déjà notée. Elle se produit à une température légèrement plus élevée que lors de la thermolyse du composé* $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ *(235°C contre 219°C) (figure VI-2)*

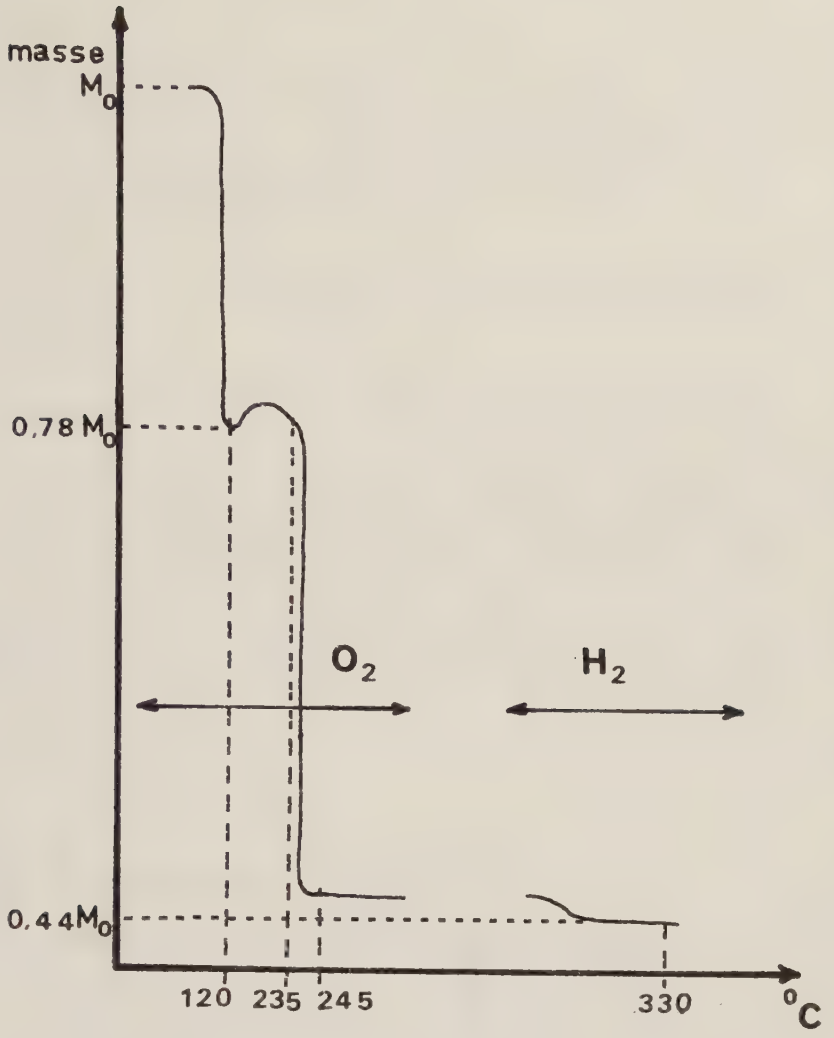


Figure VI-2 : A.T.G. en atmosphère d'oxygène

$B_{2\,III}{}^{C}$ A.T.G. en atmosphère d'hydrogène_*Enfin, en atmosphère d'hydrogène nous ne relevons sur les thermogrammes qu'une inflexion à 22 % de perte de masse. La réduction rapide passe donc d'abord également par la perte de l'éther diallylique.*

$B_{2\,IV}$ proposition d'une structure possible

L'ensemble de ces résultats indique que nous avons affaire à un complexe d'addition de l'éther diallylique sur le composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ dans lequel l'éther diallylique est fixé à l'iridium par l'intermédiaire de ses doubles liaisons. C'est donc un dimère de formule $C_{28}H_{44}O_2Ir_2Cl_2$ dans lequel l'iridium a une coordinance de six.

Cette addition est réversible ainsi que le montre le chauffage en tube scellé. Les vapeurs dégagées (identifiées par ailleurs comme étant de l'éther diallylique par R.M.N.), condensées et remises au contact du résidu constitué par le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ redonnent le composé de départ.

Avant de déduire une structure possible de ces divers renseignements, nous ajouterons que sous vide dynamique (10^{-5} torr), le complexe perd son éther diallylique et que la sublimation conduit à un mélange des deux variétés du composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

Enfin sa dissolution dans le chloroforme saturé de chlorure d'hydrogène donne le complexe hexacoordiné $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$.

Trois structures possibles peuvent rendre compte de ces observations. Toutes conservent le motif de base $(cod\ Ir\ Cl)_2$ et ne différent que par la conformation de l'éther diallylique coordiné.

Une première possibilité est celle d'un polymère dans lequel l'éther diallylique relierait des motifs $(cod\ Ir\ Cl)_2$ différents. La bonne solubilité du complexe nous fait rejeter cette hypothèse.

Dans les deux autres structures (figure VI-3), la fixation de l'éther diallylique est intramoléculaire, soit qu'une molécule soit coordinée au même atome d'iridium (structure A) ou bien aux deux atomes d'iridium (structure B).

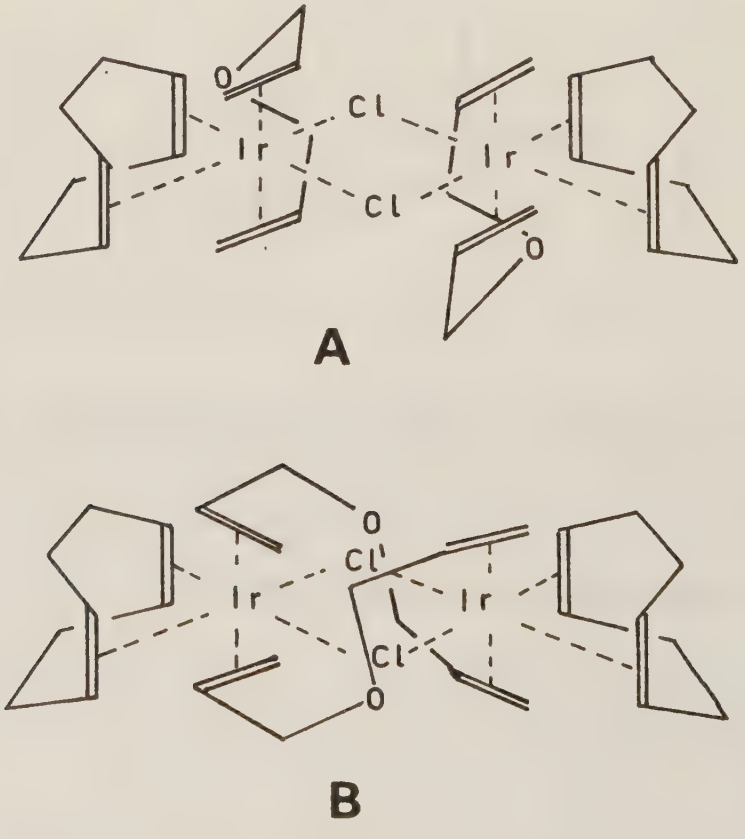


Figure VI-3 : Structures proposées

Des conformations de l'éther diallylique voisines de celles-ci ont été mises en avant par JONES[155] dans le complexe [η-éther diallylique Pt Cl_2] Pour des raisons d'encombrement stérique, déduites de l'examen des modèles moléculaires, nous préférerons la structure B où le coordinat éther diallylique joue le rôle de pont entre les deux atomes d'iridium.

B3 propriétés physicochimiques

Nous achèverons cette étude en donnant quelques caractéristiques physicochimiques de ce complexe.

B3' solubilité

Tout d'abord nous remarquerons que, si il est soluble dans les solvants usuels (chlorure de méthylène, chloroforme, éthanol, méthanol, benzène ...), il y est partiellement dissocié et, par chauffage prolongé, perd l'éther diallylique en redonnant le complexe [(cod Ir $Cl)_2$] cristallisé (variété orthorhombique). C'est seulement dans l'éthanol que nous avons pu le recristalliser, en préparant une solution à 50°C et en la refroidissant. Les paillettes ainsi obtenues sont transparentes, incolores, mais elles prennent une teinte crème à la longue.

Cette mauvaise stabilité en solution nous a empêché de faire une étude par R.M.N. de ce complexe.

B3'' spectrophométrie infrarouge

Le spectre infrarouge, présenté figure VI-4 et tableau VI-2, est en accord avec l'hypothèse structurale que nous proposons.

Les bandes ν (≥C-H) de l'éther diallylique (3105-3095 et 3030 cm^{-1}) sont déplacées vers 3000 cm^{-1}. Ceci correspond à ce que nous avons observé lors de la coordination du cyclooctadiène-1,5. Nous avons déjà signalé les bandes attribuées au groupement CH_2-O-CH_2 à 1090 et 965 cm^{-1}.

Dans la région de basses fréquences nous proposons l'attribution suivante :

La bande observée à 350 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν (Ir-cod) par analogie avec la bande observée à 358 cm^{-1} dans le spectre du complexe [(cod Ir H $Cl_2)_2$].

Les vibrations ν (Ir-Cl) correspondent aux bandes observées à 305-275 et 255 cm^{-1}.

B3''' diagramme de diffraction X

Enfin pour clore la caractérisation de ce complexe nous rapporterons les raies les plus intenses du diagramme de diffraction X (rayonnement K_{α_1} du fer, montage SEEMANN - BOHLIN par transmission) dans le tableau VI-3 et figure VI-5.

Ces raies sont peu intenses et il est possible que le rayonnement X décompose partiellement le produit.

$(C_3H_5)_2O$	$[(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2]$	$[(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2]$
- 180°C	t ambiante	- 180°C
3105 m		3100 f
3095 m	3085 f	
	3065 f	
3030 m		3022 m
	3010 m	3018 f ép.
3002 m		
	2950 m ép.	2950 m ép.
2930 f ép.		2930 f ép.
	2900 F	
	2870 m ép.	2880 f
2855 TF	2850 F	2860 m
2795 f ép.		
1655 F		
	1475 m	1480 m
	1445 m	1445 m
1435 f ép.		1435 m
1425 F	1430 f	
1415 f	1410 m	1415 m
1390 f	1395 m	1390 f
1360 F		
1350 F	1340 f	1345 f
1325 f	1330 F	1330 f
1290 f		
1270 f		
1250 f	1255 F	1255 F
	1235 f	
	1225 m	1220 f
	1210 f	1210 f
	1160 m	1160 m
1150 TF		
1130 TF		
1115 TF		
	1090 TF	1092 TF
1075 TF		
		1045 f
1030 TF		1025 f
	1015 f	1015 f
995 F	995 m	
		980 m
	965 TF	970 TF
920 TF	925 m	925 m
	895 f	895 f
	875 m	870 m
	845 m	850 F
	820 f	820 f
	790 m	
	700 f	
	595 F	600 F
575 m		
	530 f	525 f
	500 f	500 f
	485 f	485 f
	460 m	460 m
	410 f	
	380 f	
	350 m	
	305 f	
	275 m	
	255 m	

VI-2 : Spectres infrarouges
Intensité des bandes : TF : très forte, F : forte, m : moyenne,
f : faible, tf : très faible

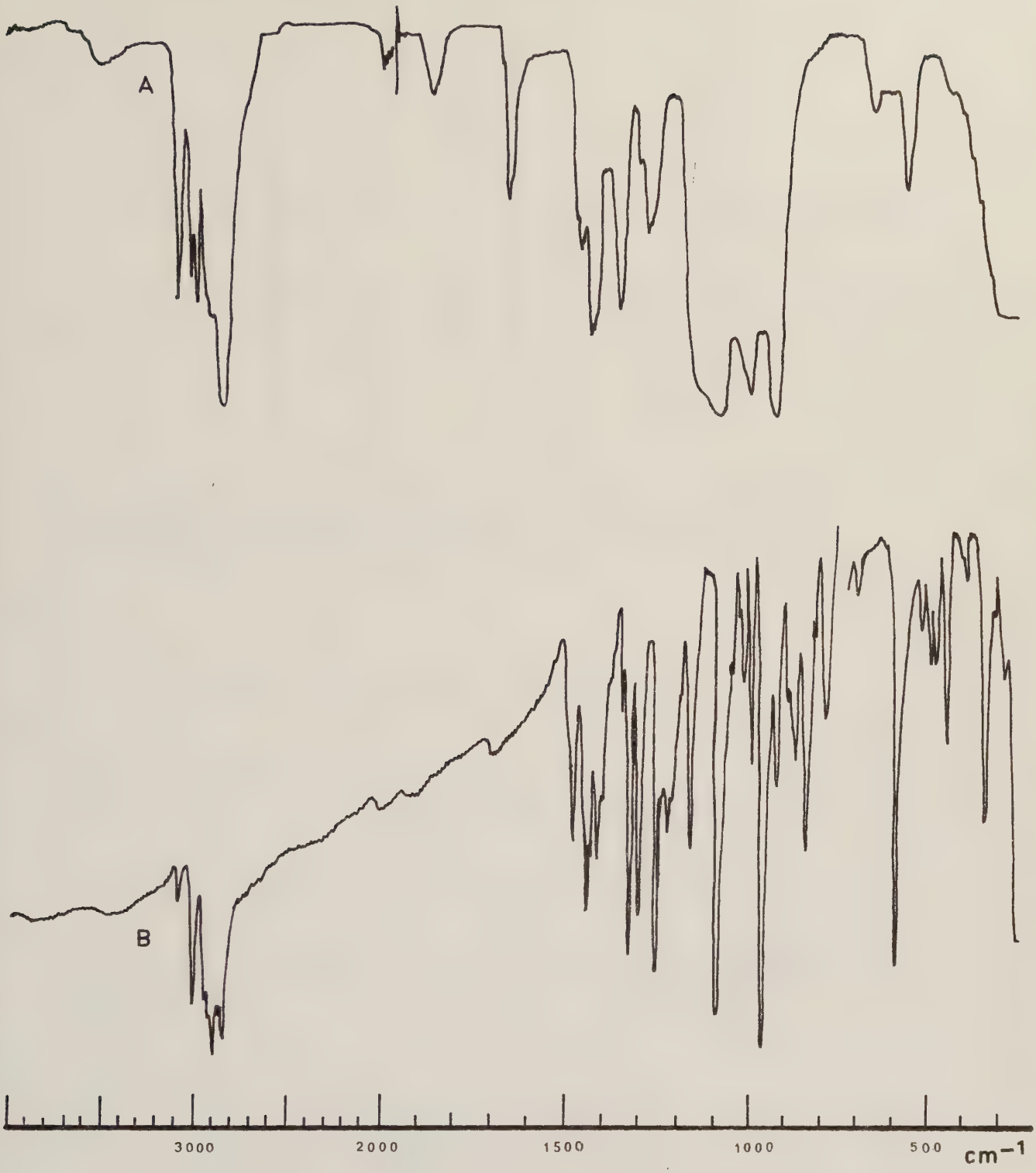


Figure VI-4 : Spectres infrarouges

A : éther diallylique (phase liquide)

B : $[(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2]$

d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o
8,38	40	3,084	30
7,40	20	2,988	30
6,29	20	2,942	50
6,08	40	2,876	20
5,96	90	2,816	20
5,57	100	2,734	20
5,48	90	2,707	20
5,41	80	2,596	20
4,87	30	2,580	20
4,71	20	2,469	30
3,526	30	2,457	30
3,435	20		

Tableau VI-3 : Raies les plus intenses du diagramme de poudres du complexe $[(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2]$

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X

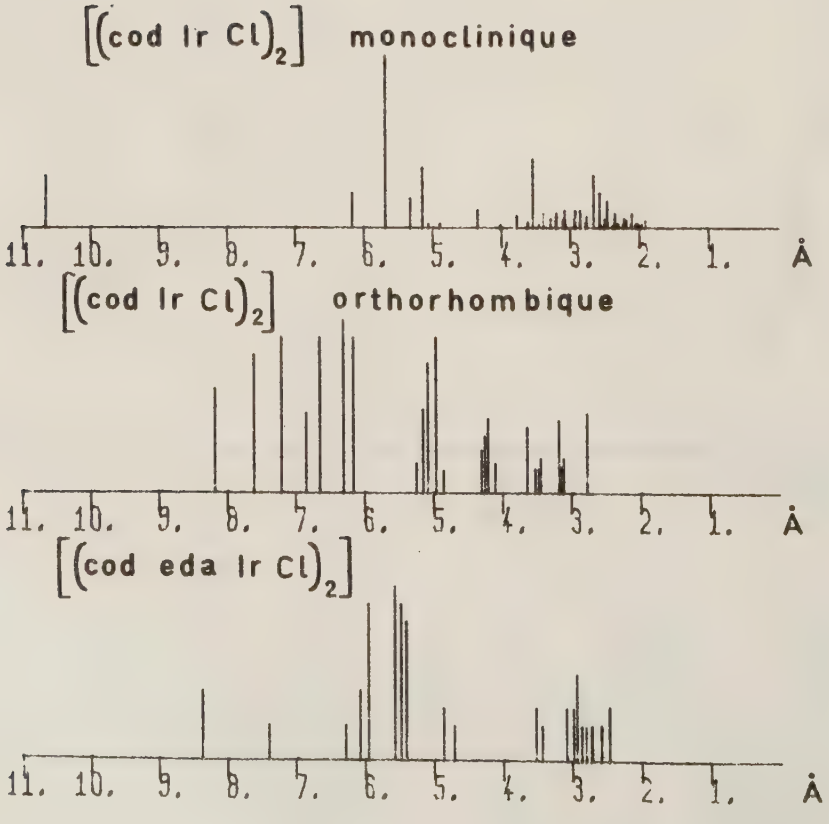


Figure VI-5 : Diagrammes de diffraction X (schémas)

B4 conclusions

En conclusion nous noterons que le complexe [(cod Rh Cl)$_2$] ne donne aucun composé analogue dans les mêmes conditions, avec l'éther diallylique ou l'alcool allylique.

Ceci doit correspondre à une plus faible tendance à l'hexacoordination de ce composé, compatible avec les observations de CHATT et VENANZI[40] qui ont noté qu'il ne fixe pas le chlorure d'hydrogène.

C le chloro (η-cyclooctadiène-1,5)(η-propène) iridium (I) [cod C_3H_6 IrCl]

C1 préparation

A côté des paillettes blanches de di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) bis (η-éther diallylique)diiridium(I), nous pouvons isoler du milieu réactionnel alcool allylique [(cod Ir Cl)$_2$] un autre composé défini de couleur jaune.

Il est purifié par lavage à l'éthanol, dans lequel il est peu soluble et nous avons pu le recristalliser dans un mélange chlorure de méthylène - méthanol (1 / 1)

Les résultats que nous allons présenter nous permettent de le formuler comme le chloro (η-cyclooctadiène-1,5)(η-propène) iridium(I) [cod C_3H_6 Ir Cl].

Les résultats des analyses élémentaires (tableau VI-4) correspondent à la formule brute $(C_{11}H_{18}IrCl)_n$.

	Ir %	C %	H %	Cl %
trouvé	49,90	34,70	4,9	8,45
calculé pour $C_{11}H_{18}IrCl$	50,86	34,96	4,80	9,38

Tableau VI-4 : Résultats des analyses élémentaires

En admettant une formule monomère, cela correspond à une molécule de propène par atome d'iridium.

C2 éléments d'identification

C2I étude des produits de la décomposition par le cyanure de potassium

Lorsque nous décomposons ce complexe par le cyanure de potassium, nous observons un dégagement gazeux qui est identifié comme étant du propène par spectrophotométrie infrarouge et chromatographie en phase vapeur.

Ce dégagement ne correspond pas à la stoechiométrie proposée (nous ne trouvons que 0,3 mole de propène par mole d'iridium) mais le propène est partiellement soluble dans le milieu utilisé (CH_2Cl_2).

C2II étude des produits de pyrolyse

La présence de propène dans la molécule est confirmée par l'analyse chromatographique des gaz de pyrolyse ainsi que par leur étude infrarouge.

C2III essai de détermination de la masse moléculaire

Nous n'avons pas réussi à déterminer la masse moléculaire de ce complexe par la méthode de RAST, du fait de son peu de solubilité dans les solvants cryoscopiques à point de fusion inférieur à 70°C (camphène et biphényle) et de sa décomposition avant la température de fusion des autres solvants usuels (camphre, benzoquinone ...).

L'existence d'un coordinat propène étant établie nous allons examiner les renseignements apportés par les autres techniques physicochimiques afin de pouvoir proposer une structure pour ce complexe.

C2IV analyse thermogravimétrique

C2IVA — A.T.G. en atmosphère d'azote *En atmosphère d'azote l'analyse thermogravimétrique révèle (figure VI-6) que la décomposition se fait d'abord en propène et en complexe* $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ *(isolés et identifiés par spectrophotométrie infrarouge), puis la thermolyse se poursuit jusqu'à un résidu d'iridium légèrement souillé d'impuretés, à haute température.*

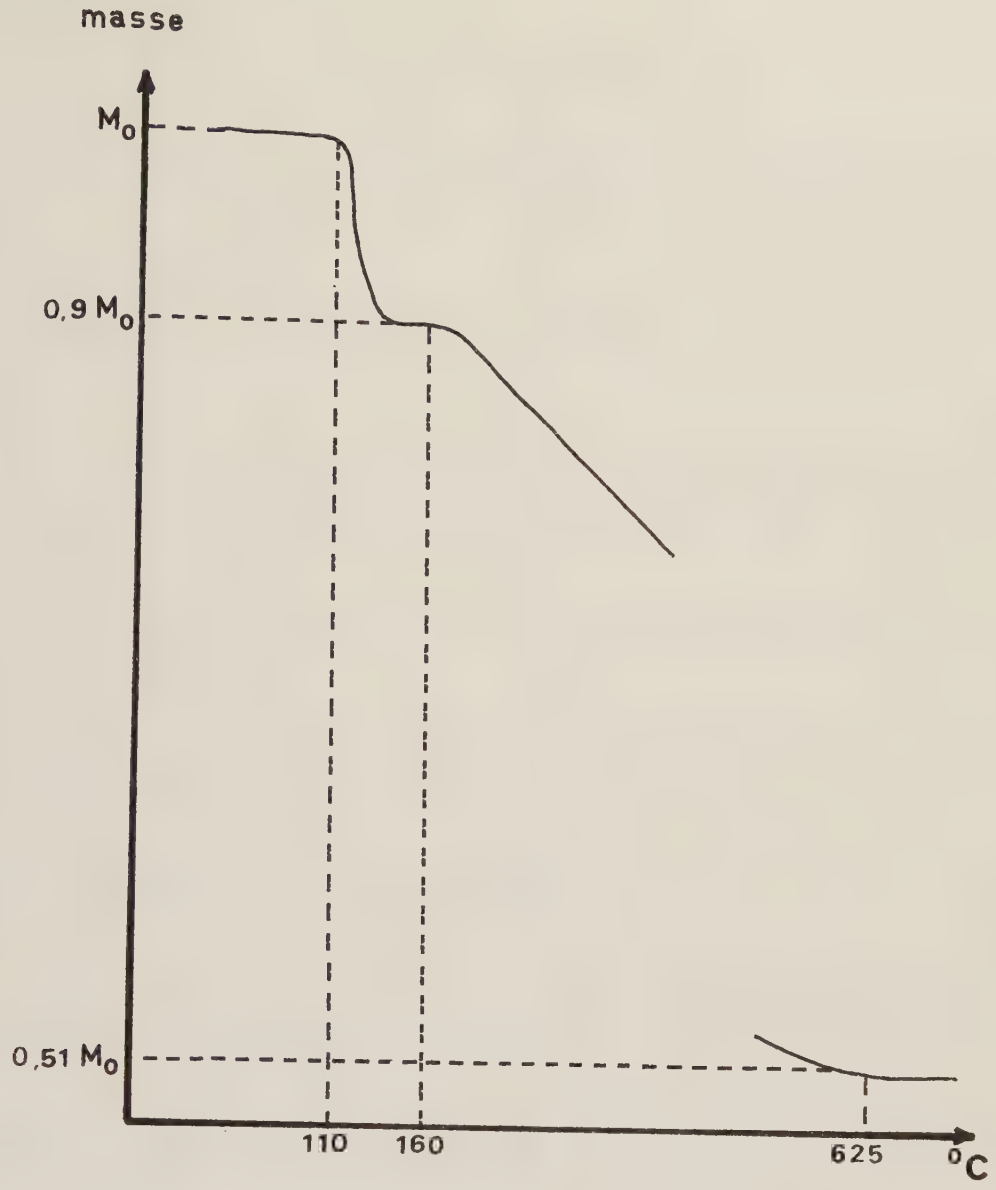


Figure VI-6 : A.T.G. en atmosphère d'azote

C_2^{IVB} **_ A.T.G. en atmosphère d'oxygène** *Le palier de masse n'a pas été observé dans la thermolyse en atmosphère d'oxygène : il y a augmentation de masse par oxydation avant la perte totale de propène (figure VI-7)*

Comme nous l'avons observé avec les complexes précédents il se produit une décomposition "explosive" vers 255°C conduisant pratiquement à l'iridium.

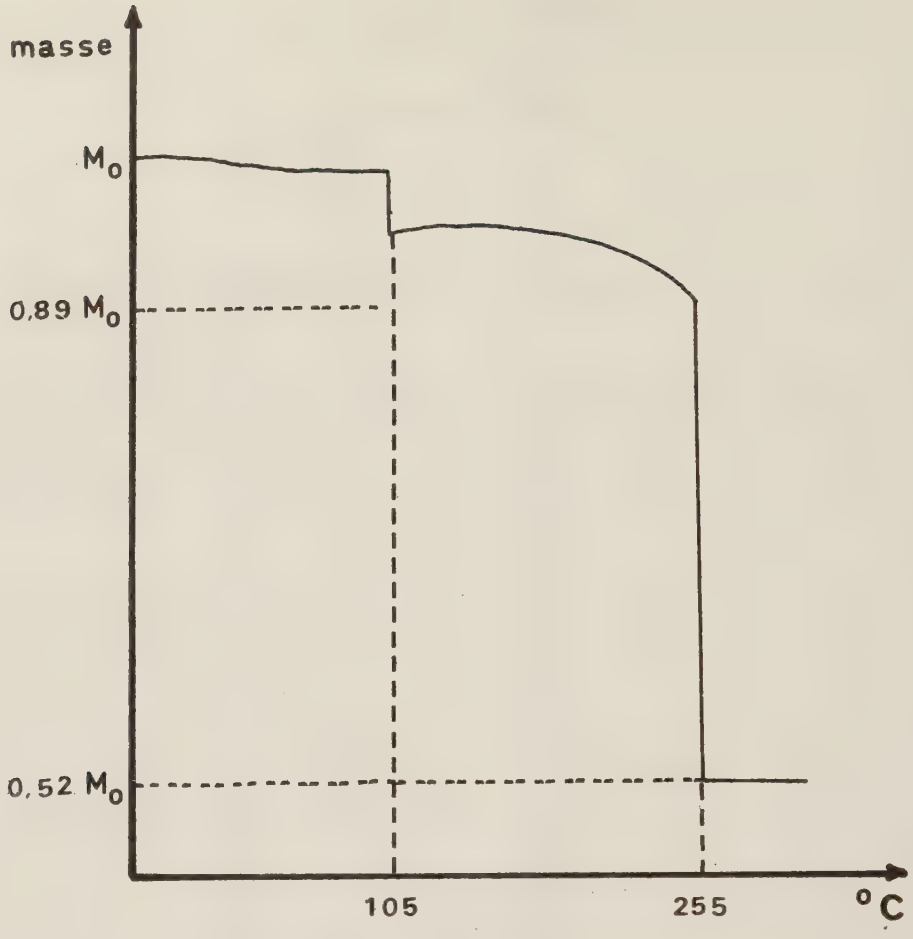


Figure VI-7 : A.T.G. en atmosphère d'oxygène

C_2^{IVC} **_ A.T.G. en atmosphère d'hydrogène** *Enfin, en atmosphère d'hydrogène la décomposition est très rapide et nous n'avons pas observé même un début de palier traduisant la perte du propène. Elle est achevée à 120°C.*

C_2^{IVD} **_ A.T.G. sous vide dynamique** *Sous vide dynamique (10^{-4} - 10^{-5} torr), dès 100°C, il y a à la fois décomposition et sublimation du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, qui se dépose sur les parois froides du tube laboratoire.*

C_2^V réaction avec le chlorure d'hydrogène

Un élément intéressant nous est apporté par la réaction avec le chlorure d'hydrogène en solution dans le chlorure de méthylène. Elle conduit à un dérivé blanc crème, peu soluble, qui est instable à l'air humide.

Sa décomposition par des solvants tels que l'éthanol redonne le complexe de départ et du chlorure d'hydrogène. La présence dans son spectre infrarouge (figure VI-8 et tableau VI-5) d'une bande fine et intense à 2255 cm^{-1}, caractéristique d'une liaison Ir-H, nous permet de le consi-

dérer comme dérivant de l'addition oxydante de HCl. Il est donc comparable au complexe $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$ et nous pouvons envisager que le composé initial présente une coordinance de quatre.

2VI spectrophotométrie infrarouge

Tous ces faits sont confirmés par l'étude des spectres infrarouges. (figure VI-8 et tableau VI-5).

Ainsi que nous l'avons déjà noté, les bandes caractéristiques des vibrations ν ($\geqslant$C - H) du propène sont abaissées par coordination. Cependant elles restent au-dessus de 3000 cm^{-1} (3080 - 3030 et 3015 cm^{-1}), ceci est l'indice d'une liaison iridium-propène plus faible que la liaison iridium-cyclooctadiène-1,5.

Ce fait est en accord avec la labilité du propène observée dans les études thermiques précédentes.

La disparition de la vibration ν (C=C libre) à 1640 cm^{-1} indique que le propène est coordiné par l'intermédiaire de sa double liaison et non par une liaison σ carbone-iridium.

L'allure générale des spectres est identique à celle que nous avons observée dans le cas des complexes étudiés précédemment.

Les fréquences ν (Ir-cod), attribuée à la bande à 415 cm^{-1}, et ν (Ir-Cl), à 280 cm^{-1}, sont compatibles avec une structure tétracoordinée plane. Notons que dans le cas du complexe d'addition du chlorure d'hydrogène l'analogie est grande avec le spectre du composé $[(cod\ Ir\ H\ Cl_2)_2]$: bandes ν ($\geqslant$ C-H) au-dessus de 3000 cm^{-1}, bande ν (Ir-H) à 2255 cm^{-1}, bandes ν (Ir-Cl)à 270 cm^{-1} et 305 cm^{-1} et confirme l'hypothèse d'une structure hexacoordinée.

C_3H_6	[cod C_3H_6 Ir Cl]	[cod C_3H_6 Ir HCl_2]
3110 m		
3100 f		3100 tf
3090 m	3080 m	3080 tf
		3020 f
		3010 f
3000 f ép.		
2990 m	2980 F	
2960 m		2960 m
	2930 F	2940 m
2920 m		2920 m
2910 m		
	2880 F	
		2255 F
1840 m		
1640 m	1665 m	
1470 m	1475 F	1470 F
1445 m	1430 F	1430 m ép.
	1400 F	1400 f
	1375 m	
	1335 F	1335 F
	1320 F	
	1305 m	
	1290 m	
	1250 f	
	1225 m	1230 f
	1200 m	
	1185 f ép.	1185 m
	1170 m	1165 f ép.
	1150 m	
	1100 m	
	1080 m	1085 f
	1035 F	
	1010 m	1020 m
990 F	995 m	1005 f ép.
910 F	910 m	910 m
	875 F	875 TF
	845 m	840 f
	830 m	
	815 f ép.	815 TF
	790 f ép.	785 F
	700 m	700 m
		600 m
	565 TF	
	540 m	
	520 f	
	500 m	490 m
	485 m	480 m ép.
	455 f	
415	415 F	
	405 m	
	370 f	
		350 m
		305 m
	280 F	280 m

Tableau VI-5 : Spectres infrarouges
Intensité des bandes : TF : très forte, F : forte
m : moyenne, f : faible, tf : très faible

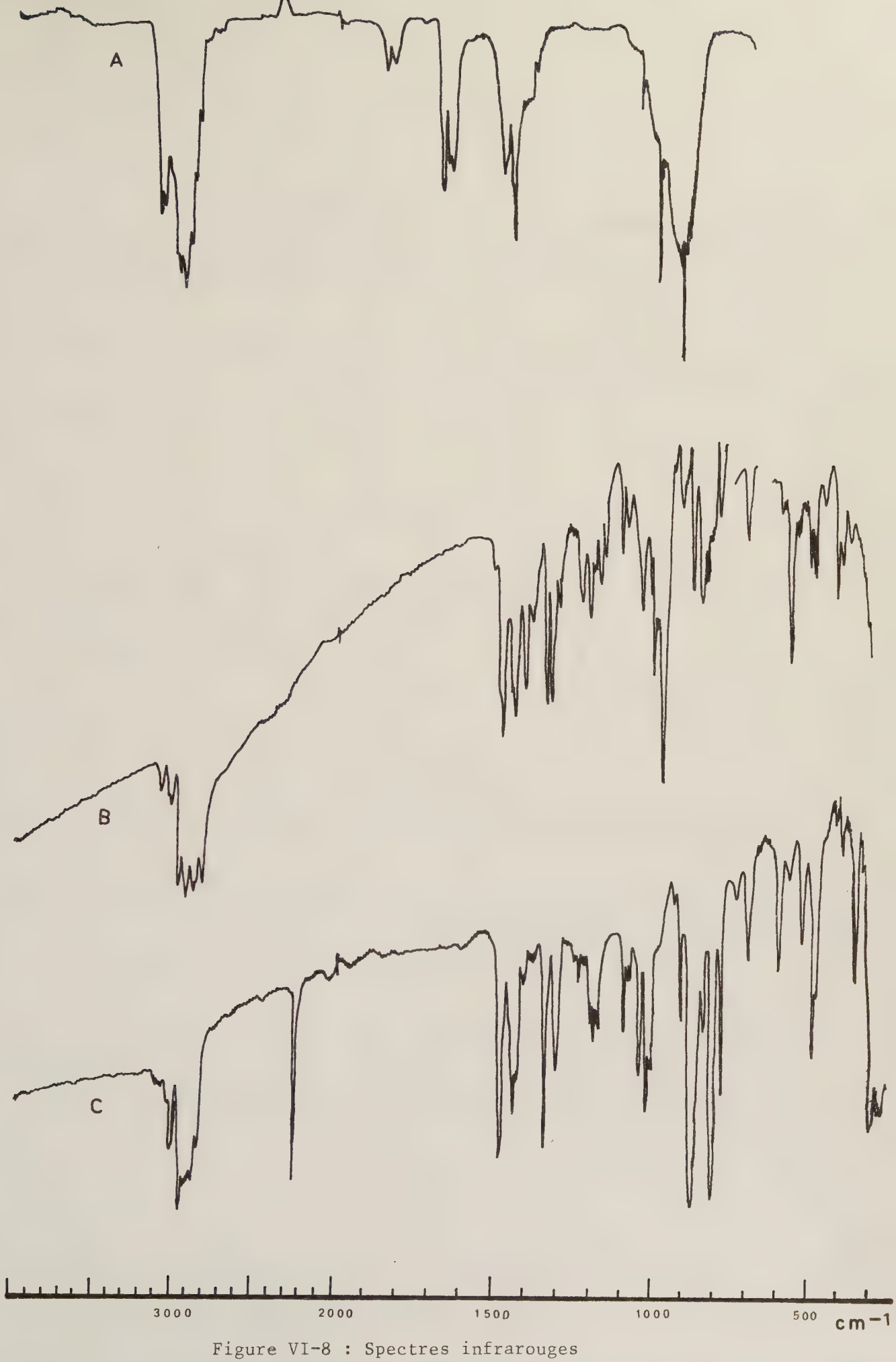


Figure VI-8 : Spectres infrarouges

A : C_3H_6 (30 torr, cuve de 10 cm)
B : [cod C_3H_6 Ir Cl]
C : [cod C_3H_6 Ir HCl_2]

C2VII spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Dans le cas de l'étude par R.M.N. nous sommes gênés par le peu de solubilité du complexe dans les solvants usuels ($CDCl_3$, CD_3COCD_3, CD_3COOD, C_6D_6, $C_6H_5NO_2$).

De plus les spectres obtenus sont toujours très complexes. Ils nous laissent supposer l'existence en solution d'équilibres, avec peut être, en particulier, des formes η-1,3 allyliques.

Un tel équilibre pourrait correspondre à la réaction présentée figure VI-9.

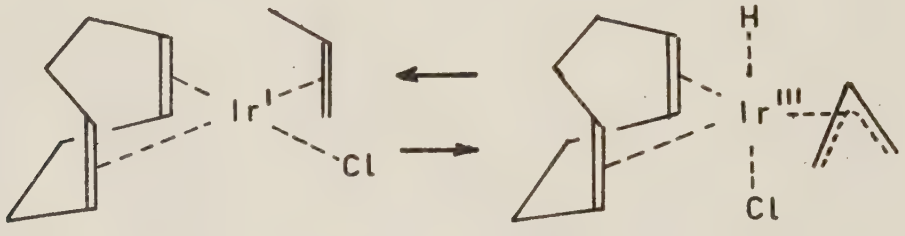


Figure VI-9 : Equilibre possible entre forme η-propénique et forme η-1,3 allylique.

Un essai de deutération par $EtOD/CDCl_3$ n'a cependant pas permis d'obtenir de confirmation quant à l'existence d'espèces hydrido η-1,3 allyliques.

Lorsque le spectre est enregistré à température plus élevée que l'ambiante nous observons simplement la décomposition en propène et complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ à partir de 40°C.

La faible solubilité a empêché toute étude à basse température.

C2VIII diagramme de diffraction X

Pour compléter la caractérisation de ce complexe, nous donnerons son diagramme de diffraction X (tableau VI-6 et figure VI-10).

d_{hkl} Å	I/I_o
7,41	60
6,14	100
5,67	40
4,74	50
4,33	30
4,16	30
3,75	50
3,45	20
2,83	30
2,68	30
2,35	30

Tableau VI-6 : Raies les plus intenses du diagramme de poudres du complexe [cod C_3H_6 Ir Cl]

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X

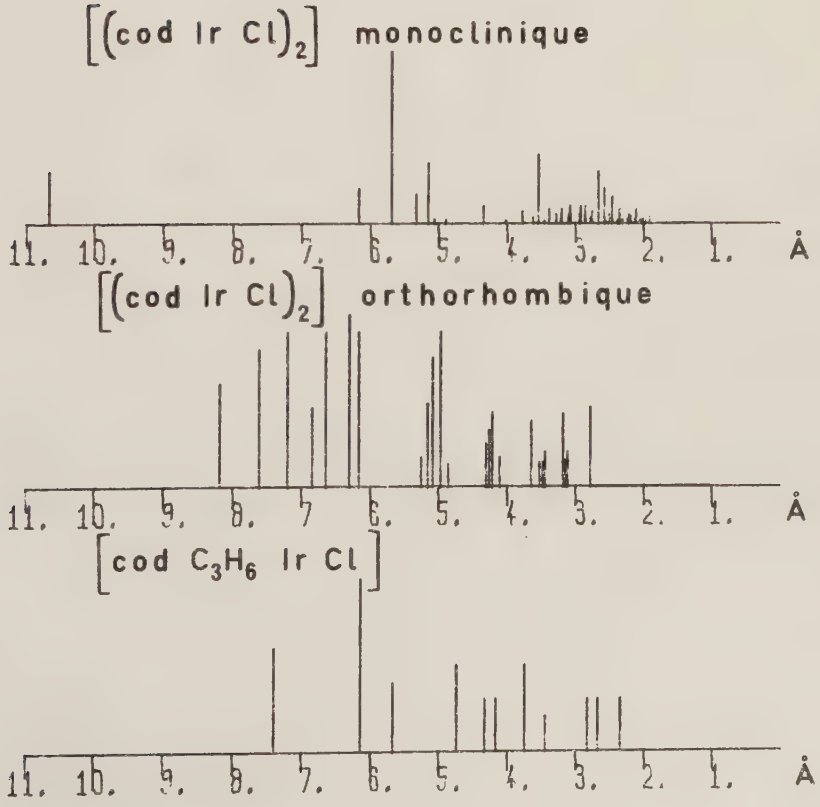


Figure VI-10 : Diagrammes de diffraction X (schémas)

3 proposition de structure

A la lumière de tous ces éléments une proposition logique de structure apparaît (figure VI-11).

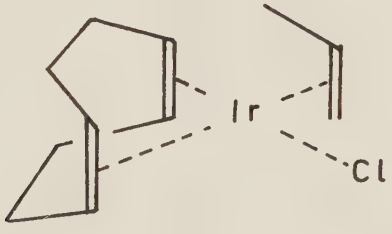


Figure VI-11 : Structure proposée pour le complexe [cod C_3H_6 Ir Cl]

Elle rend compte des diverses propriétés indiquées et permet d'imaginer également une structure pour le complexe résultant de l'addition de chlorure d'hydrogène (figure VI-12).

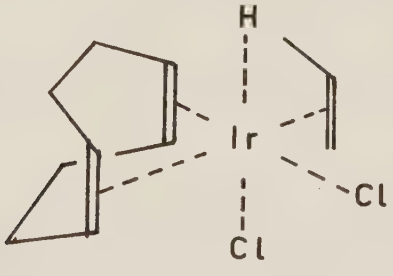


Figure VI-12: Structure proposée pour le complexe [cod C_3H_6 Ir HCl_2]

Nous devons cependant noter que tous nos essais de synthèse directe du chloro (η-cyclooctadiène-1,5)(η-propène)iridium(I) à partir de propène et du complexe [(cod Ir Cl)$_2$], aussi bien à pression ordinaire que sous 15 atmosphères de propène, avec ou sans solvant ont échoués.

CHAPITRE 7

étude de la transformation catalytique des alcools β-éthyléniques par les complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5

A — cas de l'alcool allylique

ous avons vu dans le chapitre précédent que la réaction de l'alcool allyli-
ue avec le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium(I) conduisait
des complexes définis renfermant soit de l'éther diallylique, soit du
ropène. Ces faits montrent que l'alcool allylique subit des transformations
u cours de la réaction, que nous allons préciser ici.

A I — dispositif expérimental

Pour cette étude et à la différence des réactions de synthèse, nous avons utilisé un solvant. Nous avons opéré de deux manières :

. Etude en discontinu : La réaction est conduite en tube scellé (verre PYREX), l'analyse du milieu réactionnel est effectuée au bout d'un certain temps de maintien à une température déterminée.

. Etude en continu : Nous avons utilisé (figure VII-1) un réacteur en verre PYREX comportant un réfrigérant (A), une ouverture pour les prélèvements de la phase liquide et l'introduction des réactifs (B) (opérations effectuées au travers d'un bouchon en caoutchouc aux silicones (C) une arrivée en continu de gaz inerte (D) (hélium).

Le réacteur est maintenu à température constante grâce à un bain thermorégulé (E).

La réaction est suivie par analyse chromatographique de la phase vapeur entraînée par le gaz inerte, après le réfrigérant (F) et également par l'analyse de prélèvements de la phase liquide.

Les indications fournies par un tel montage sont essentiellement semi-quantitatives. En effet la phase vapeur analysée n'est pas celle en équilibre au-dessus du milieu réactionnel, du fait de la présence du réfrigérant et la composition de la phase liquide est perturbée par l'entraînement en continu des produits volatils par le courant d'hélium.

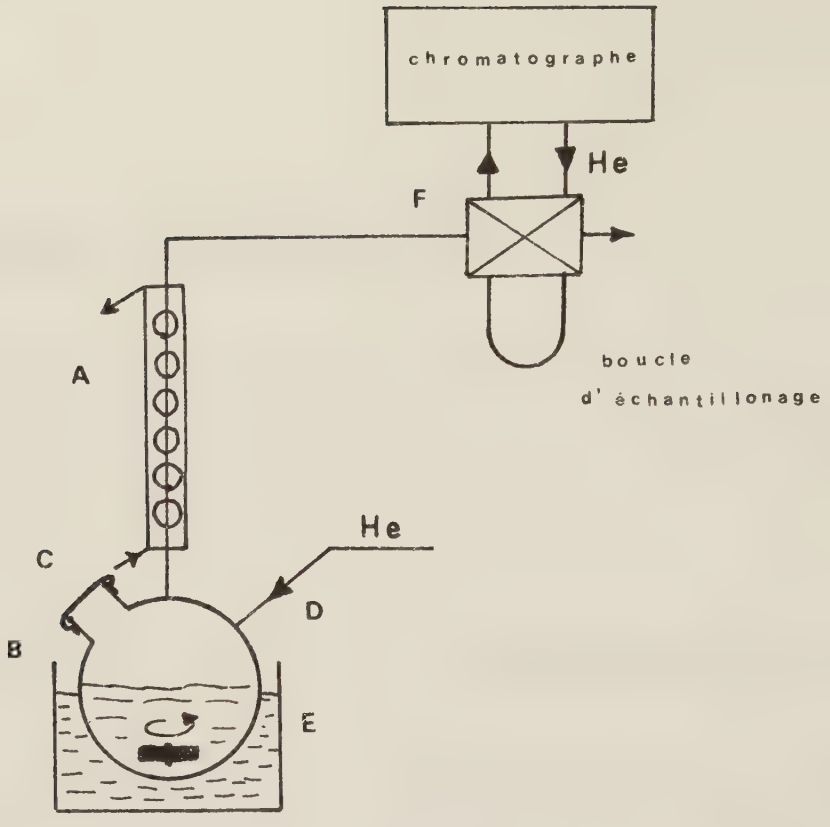


Figure VII-1 : Montage expérimental d'étude en continu.

A2 identification des produits de la réaction

Dans le cas de l'alcool allylique nous avons mis en évidence les produits suivants :

. propène (identifié par spectrophotométrie infrarouge et chromatographie en phase vapeur)

. propanal (identifié par spectrophotométrie infrarouge, chromatographie en phase vapeur et dérivé caractéristique avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine)

. acroléine (identifiée par chromatographie en phase vapeur)

. éther diallylique (identifié par spectrométries infrarouge et de R.M.N. et chromatographie en phase vapeur)

. des produits dont l'identification n'a pas pu être réalisée, mais dont nous pensons qu'ils sont apparentés aux alcools furaniques décrits par HAFNER, PRIGGE et SMIDT[156] et au dérivé furanique de BRIGHT, MALONE, NICHOLSON, POWELL et SHAW[157] (figure VII-2) pour des réactions voisines.

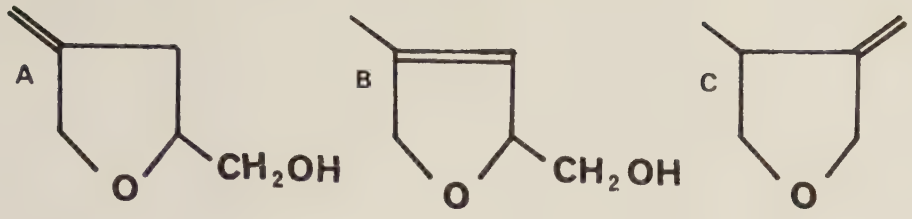


Figure VII-2 : Dérivés furaniques décrits par HAFNER et coll. (A et B) (référence 156) et BRIGHT et coll. (C) (référence 157)

Tous ces produits ne sont pas présents dans tous les cas ; c'est ainsi que l'éther diallylique n'apparaît qu'en très faible quantité en présence de solvant. Il en est de même pour l'acroléine. Les produits envisagés comme des dérivés furaniques sont principalement observés lors des expériences en tube scellé.

Il semble se former également de petites quantités d'eau dont la mise en évidence est délicate.

A 3 conditions opératoires

Nous avons utilisé pour les séparations chromatographiques une colonne de CARBOWAX 20 M (2m,1/8") et comme solvant le THF qui est relativement bien séparé des produits de la réaction dans les conditions que nous employons (figure VII-3).

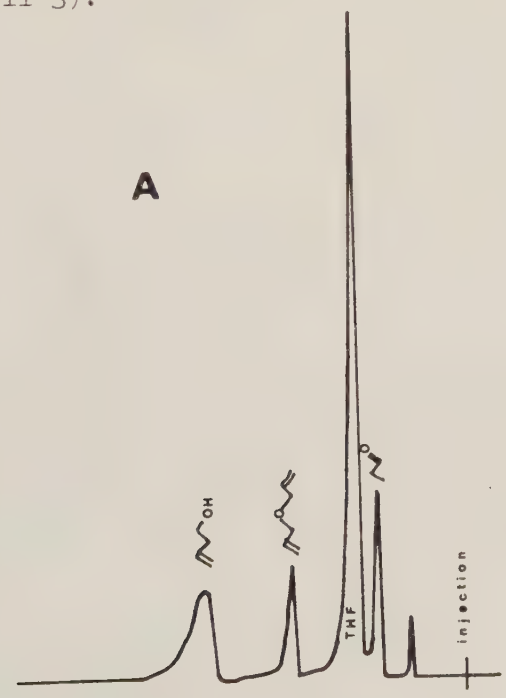


Figure VII-3 : Analyses chromatographiques.

A : analyse de la phase liquide d'une expérience avec solvant, en tube scellé, catalyseur $[(cod\,IrCl)_2]$

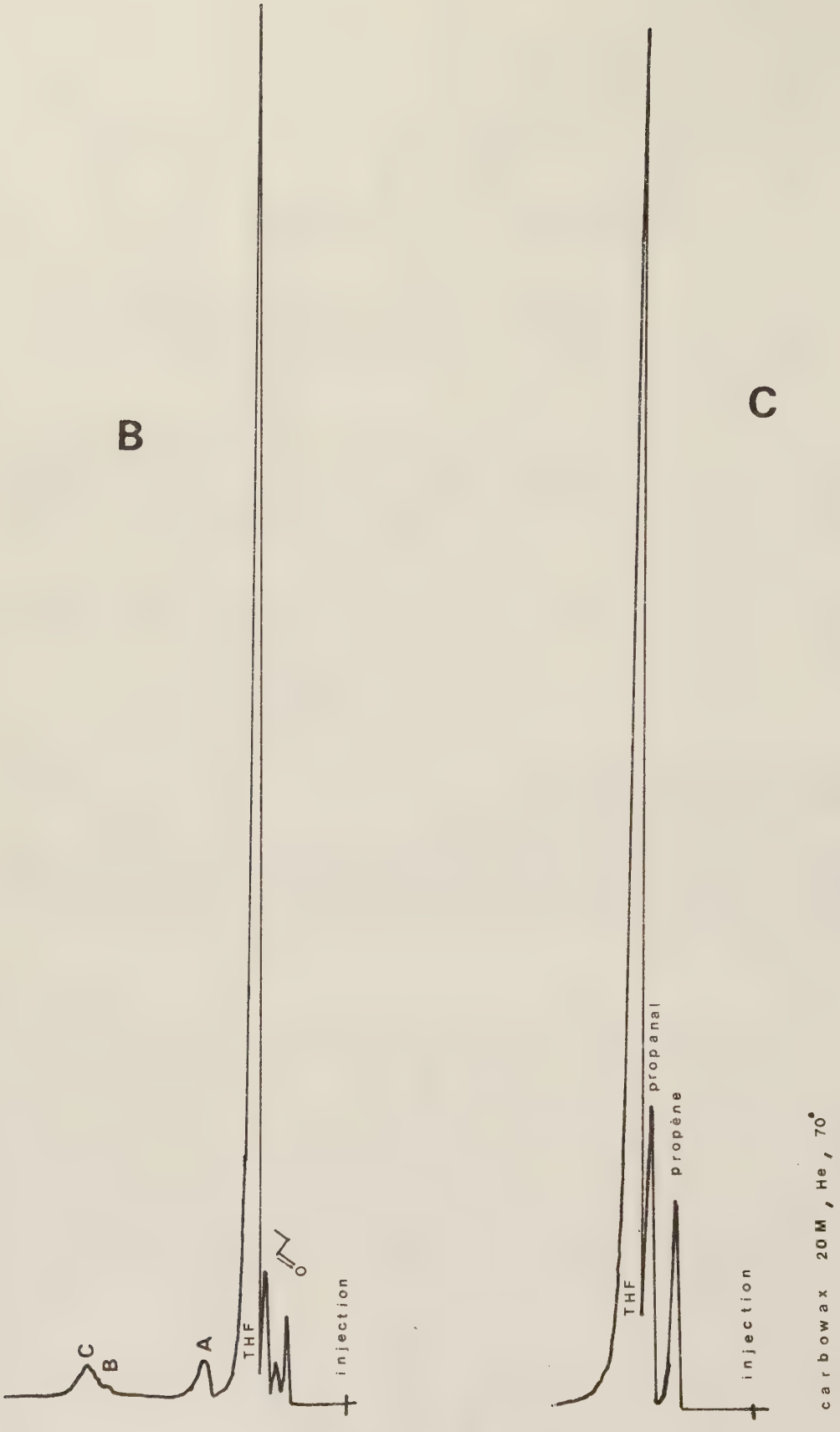


Figure VII-3 (suite) Analyses chromatographiques.

B : analyse de la phase liquide d'une expérience avec solvant, en tube scellé, catalyseur $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$; A, B, et C produits non identifiés.

C : analyse de la phase gazeuse des études en continu.

Nous nous sommes surtout attachés à l'étude de la formation des produits légers (propène et propanal) en suivant l'évolution de la phase vapeur en fonction du temps.

Les produits dont nous avons testé l'activité catalytique sont :

$[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

$[(cod\ Ir\ éther\ diallylique\ Cl)_2]$

$[\ cod\ Ir\ propène\ Cl\ ]$

$[(cod\ Ir\ OMe)_2]$

$[\ cod\ Ir\ acac\ ]$

$[(cod\ Rh\ Cl)_2]$

$H_2\ IrCl_6$

A4 résultats

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés figures VII-4 et VII-5.

Nous constatons :

. que la formation de propène, rapide, passe par un maximum plus ou moins prononcé selon le catalyseur puis décroit ensuite.

. que la formation du propanal s'effectue d'une façon régulière mais semble présenter une période de latence au début de la réaction.

. que le catalyseur le plus actif est le dérivé $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$. Nous n'observons pas de grande différence d'activité entre les complexes : $[(cod\ Ir\ Cl_2]$, $[(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2]$ et $[cod\ C_3H_6\ Ir\ Cl]$. Cela nous permet de supposer que les deux complexes que nous avons isolés ne constituent pas l'espèce catalytique réelle, mais qu'elle doit en dériver par perte partielle de coordinats.

Le dérivé monomère [cod Ir acac] présente une activité voisine de celle du composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$. Par contre l'acide hexachloroiridique(IV) présente une activité beaucoup plus faible, que nous attribuons au fait qu'il est saturé du point de vue de la coordinance. Enfin le complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ a une activité catalytique quasi nulle. Ceci corrobore nos observations précédentes sur sa faible réactivité tant vis-à-vis du chlorure d'hydrogène que de l'alcool allylique. Nous pouvons également rapprocher ce résultat de celui de NICHOLSON et SHAW[158] qui observent une activité nettement plus faible pour $RhCl_3,3\ H_2O$ que pour $RuCl_3$, $3\ H_2O$ dans la décomposition de l'alcool allylique.

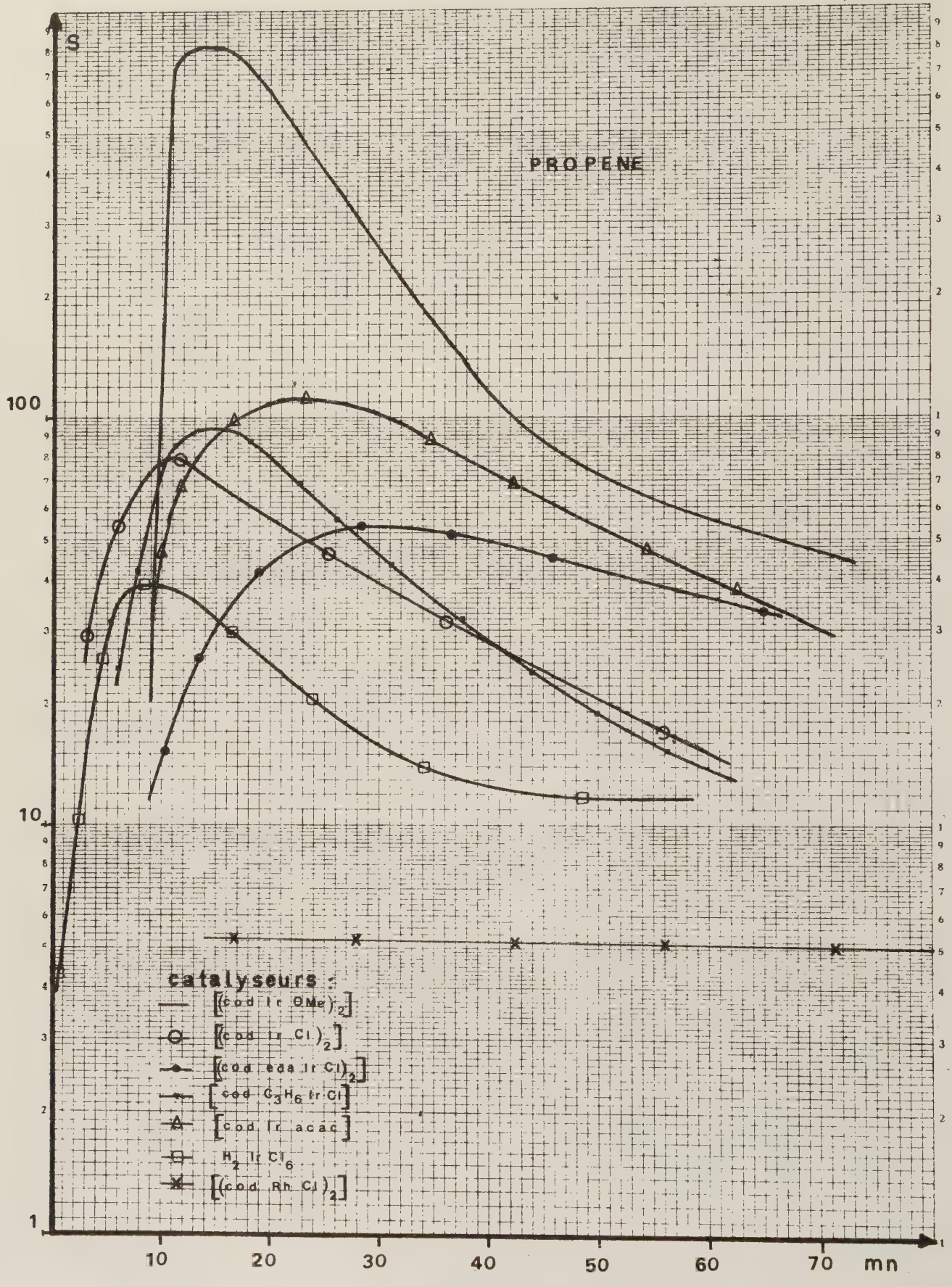


Figure VII-4 : Courbe de dégagement de propène (phase vapeur)

S : surface du pic de C.P.V. (unités arbitraires)

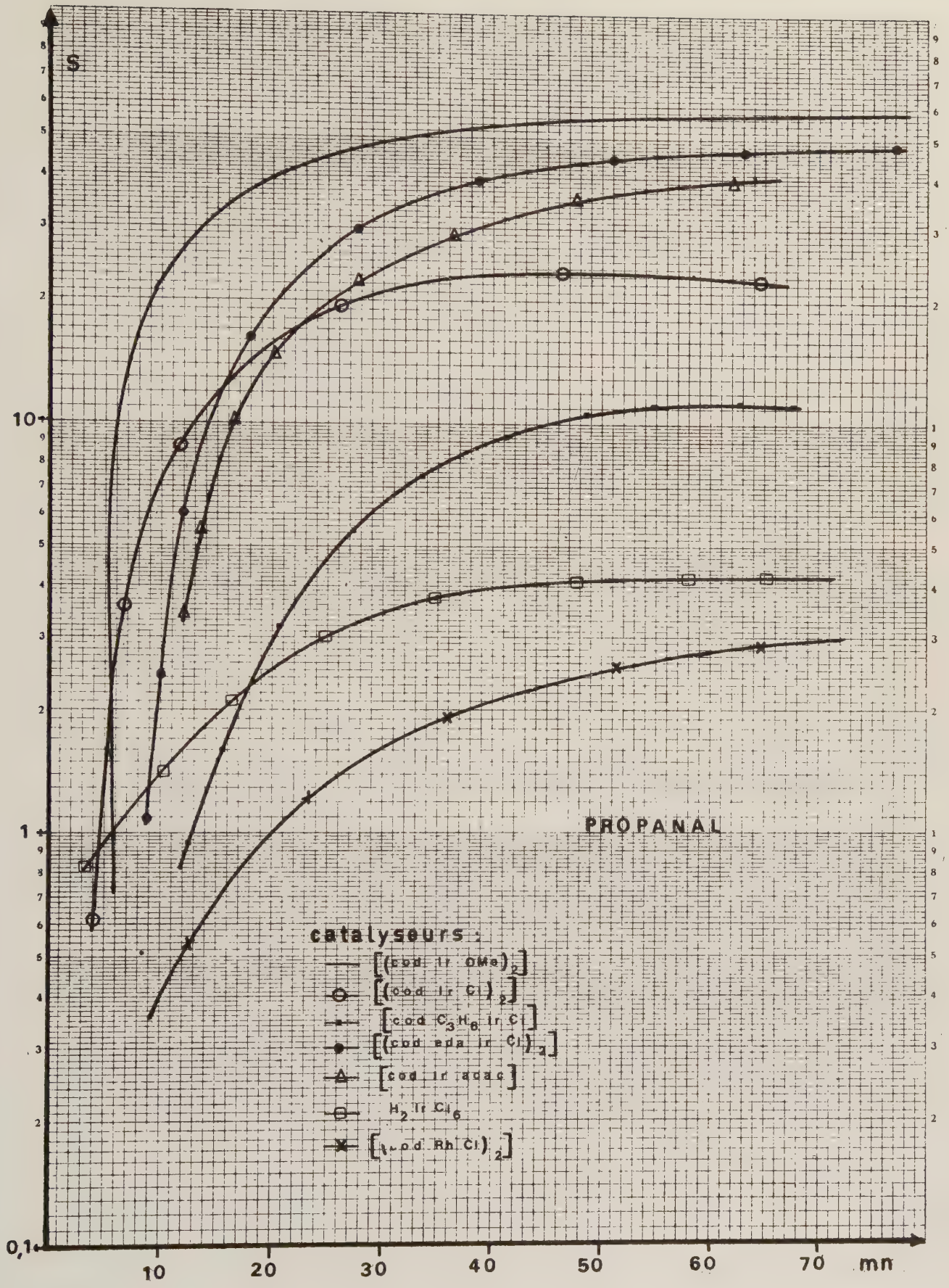


Figure VII-5 : Courbe de dégagement du propanal (phase vapeur)

S : surface du pic de C.P.V. (unités arbitraires)

B cas de l'alcool cinnamique

Cette décomposition catalytique de l'alcool allylique est intéressante en elle même, mais nous avons montré qu'elle n'était pas spécifique de cet alcool.

En effet dans le cas de l'alcool cinnamique C_6H_5-CH=CH-CH_2OH nous observons une réaction analogue.

Il ne nous a pas été possible dans ce cas d'isoler de complexe défini, mais nous avons mis en évidence les produits organiques suivants :

. trans-phényl-1 propène-1, C_6H_5-CH=CH-CH_3

. aldéhyde hydrocinnamique, C_6H_5-CH_2-CH_2-CHO

. aldéhyde cinnamique, C_6H_5-CH=CH-CHO

Il se forme sans doute également de l'eau en très faible quantité. Ce sont les seuls produits que nous ayons pu mettre en évidence. Nous remarquerons qu'il ne semble pas se former l'analogue de l'éther diallylique : C_6H_5-CH=CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH-C_6H_5.

B1 dispositif expérimental

La chromatographie en phase gazeuse ne se révèle pas une bonne technique pour l'étude de la composition du milieu réactionnel du fait de la décomposition de l'alcool cinnamique dans l'injecteur et la colonne. Les meilleurs résultats que nous avons obtenus l'ont été avec une colonne de verre garnie de SE 30 sur chromosorb.

Nous nous sommes alors tournés vers l'analyse par R.M.N., moins précise, mais n'entraînant pas de réactions secondaires.

La réaction est conduite dans le dispositif présenté figure VII-6.

Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone comme solvant et analysé les prises d'essai par R.M.N.

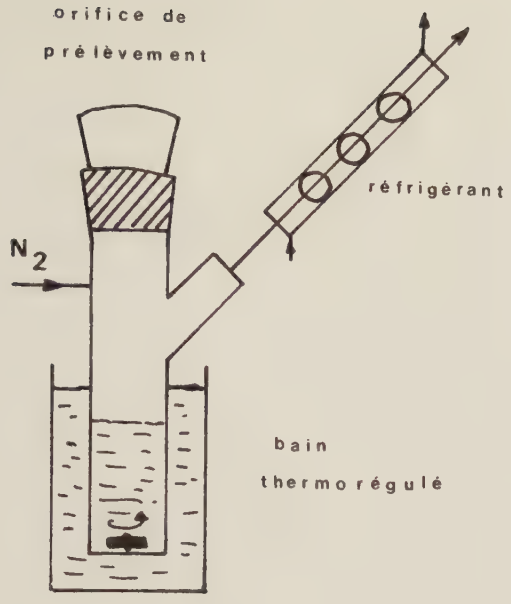


Figure VII-6 : Dispositif expérimental.

B2 résultats

Les résultats sont présentés figures VII-7, VII-8 et VII-9.

Ils traduisent une grande similitude avec la réaction de l'alcool allylique, en particulier quant à la vitesse d'apparition du propène et du trans-phényl-1 propène-1.

L'aldéhyde hydrocinnamique et le trans-phényl-1 propène-1 apparaissent simultanément.

Nous n'observons cependant pas de maximum dans la courbe de formation du trans-phényl-1 propène-1, mais cela tient au fait que n'étant pas volatil il reste dans le milieu réactionnel et nous observons la somme des quantités formées.

Il ne nous a pas été possible de tirer plus de renseignements quantitatifs à partir de nos résultats car il sont entachés d'erreurs importantes dues à la technique d'analyse utilisée.

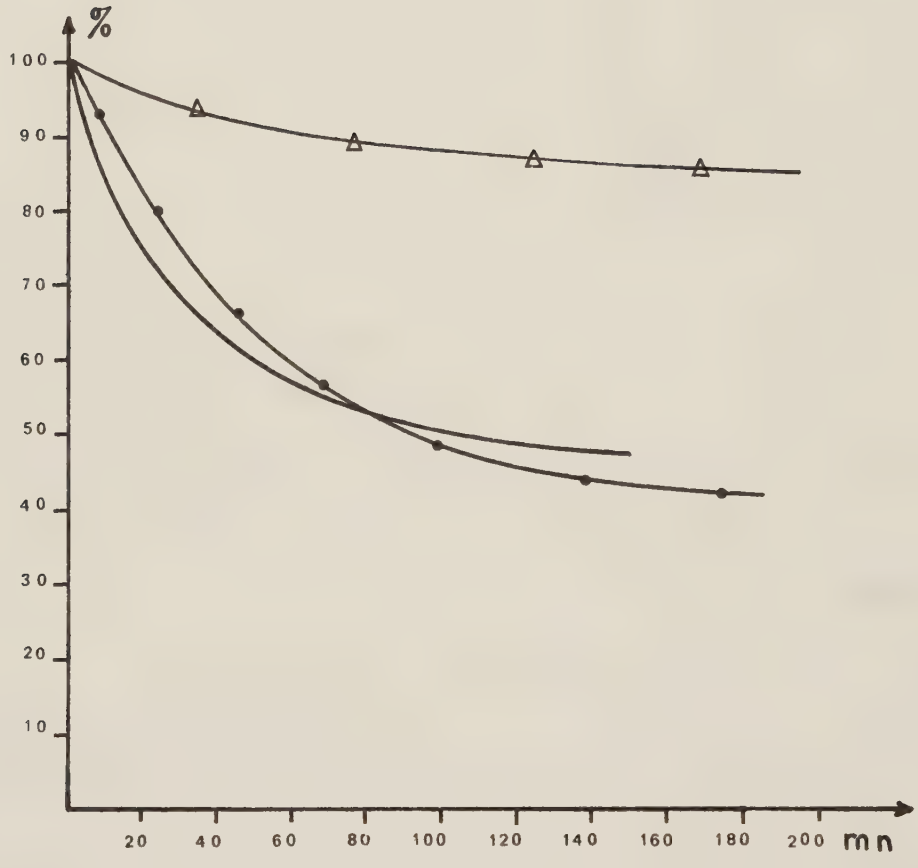


Figure VII-7 : Courbe de disparition de l'alcool cinnamique.

catalyseurs :

—— [(cod Ir OMe)$_2$]

—●— [(cod Ir Cl)$_2$]

—△— [(cod Rh Cl)$_2$]

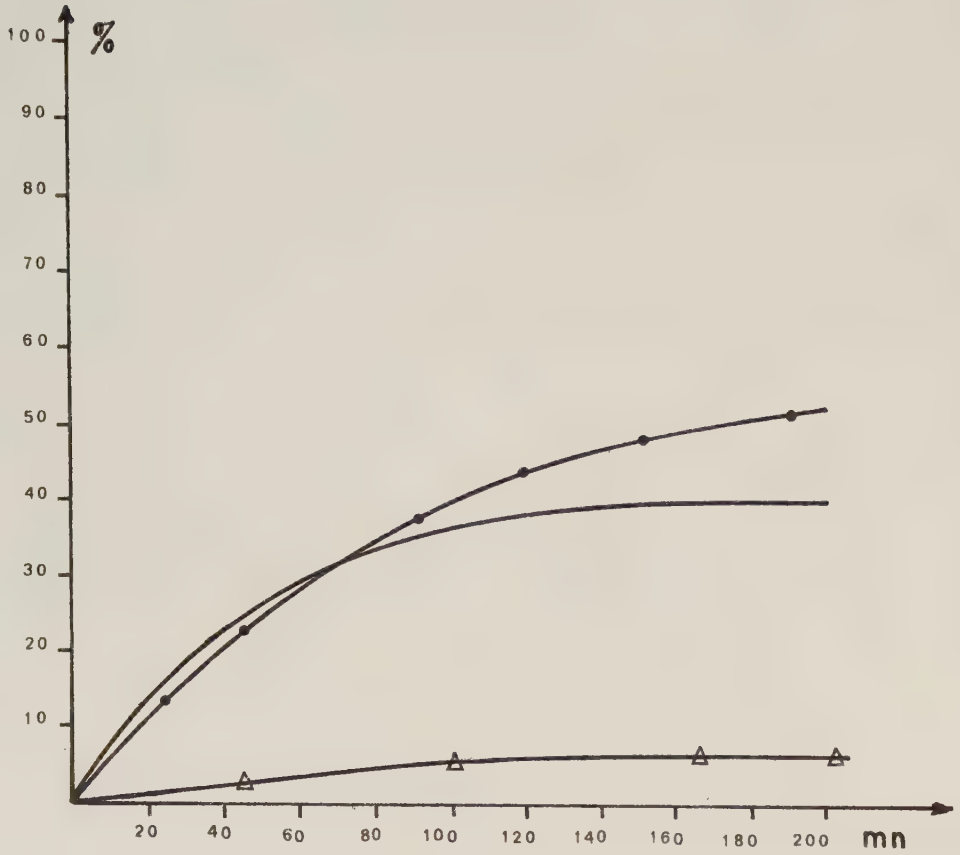


Figure VII-8 : Courbe de formation du trans phényl-1 propène-1 catalyseurs :

—— [(cod Ir OMe)$_2$]

—●— [(cod Ir Cl)$_2$]

—△— [(cod Rh Cl)$_2$]

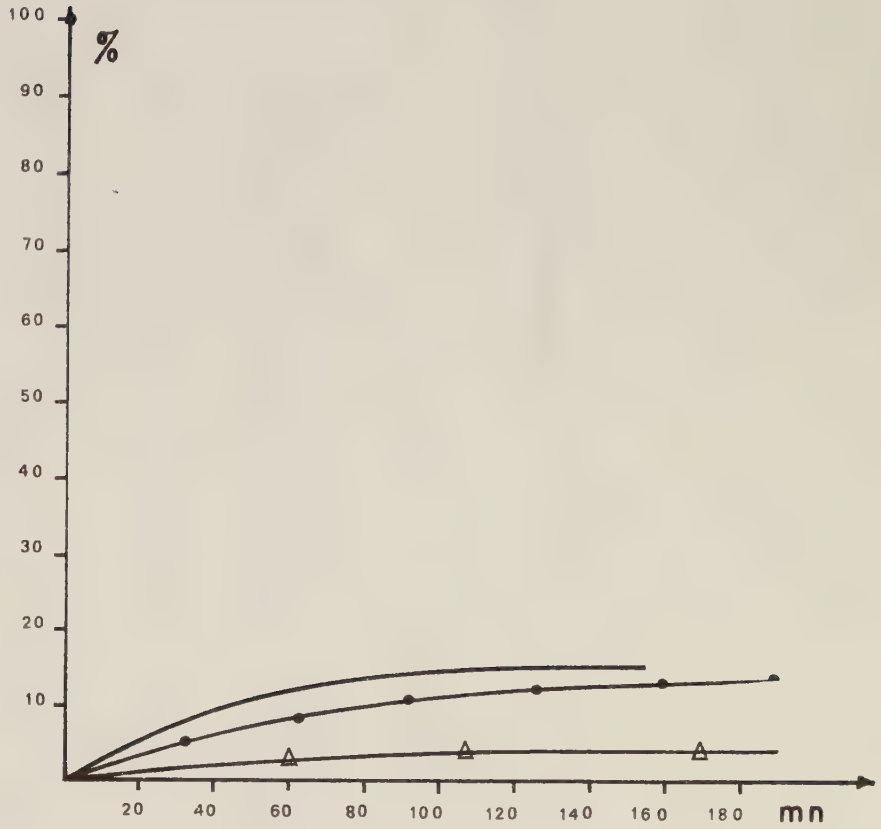


Figure VII-9 : Courbe de formation de l'aldéhyde hydrocinnamique. Catalyseurs :

—— [(cod Ir OMe)$_2$]

—●— [(cod Ir Cl)$_2$]

—△— [(cod Rh Cl)$_2$]

conclusion

Des études antérieures avaient déjà montré que l'alcool allylique était transformé catalytiquement par les complexes des platinoïdes.

C'est ainsi que MILGROM et URRY[159] ont montré que l'acide hexachloroplatinique(IV) catalysait la transformation de l'alcool allylique en éther diallylique (ils isolent d'ailleurs dans certaines conditions un complexe qui semble être analogue à celui décrit par KUKUSHKIN, PAKHOMOVA et IVANNIKOVA[154]).

Nous avons signalé précédemment les travaux de NICHOLSON et SHAW[158] sur la décomposition de l'alcool allylique par les chlorures de ruthénium et de rhodium.

A partir de l'ensemble de nos résultats et à la suite de RINEHART et FUEST[160] nous proposons une série de mécanismes qui peuvent rendre compte de la formation des produits que nous avons obtenus (figure VII-10).

La formation du propène correspondant à une réduction pour laquelle nous n'avons pas pu mettre en évidence l'espèce oxydée correspondante, il est cependant nécessaire de considérer avec réserve le mécanisme que nous proposons pour la formation de ce composé.

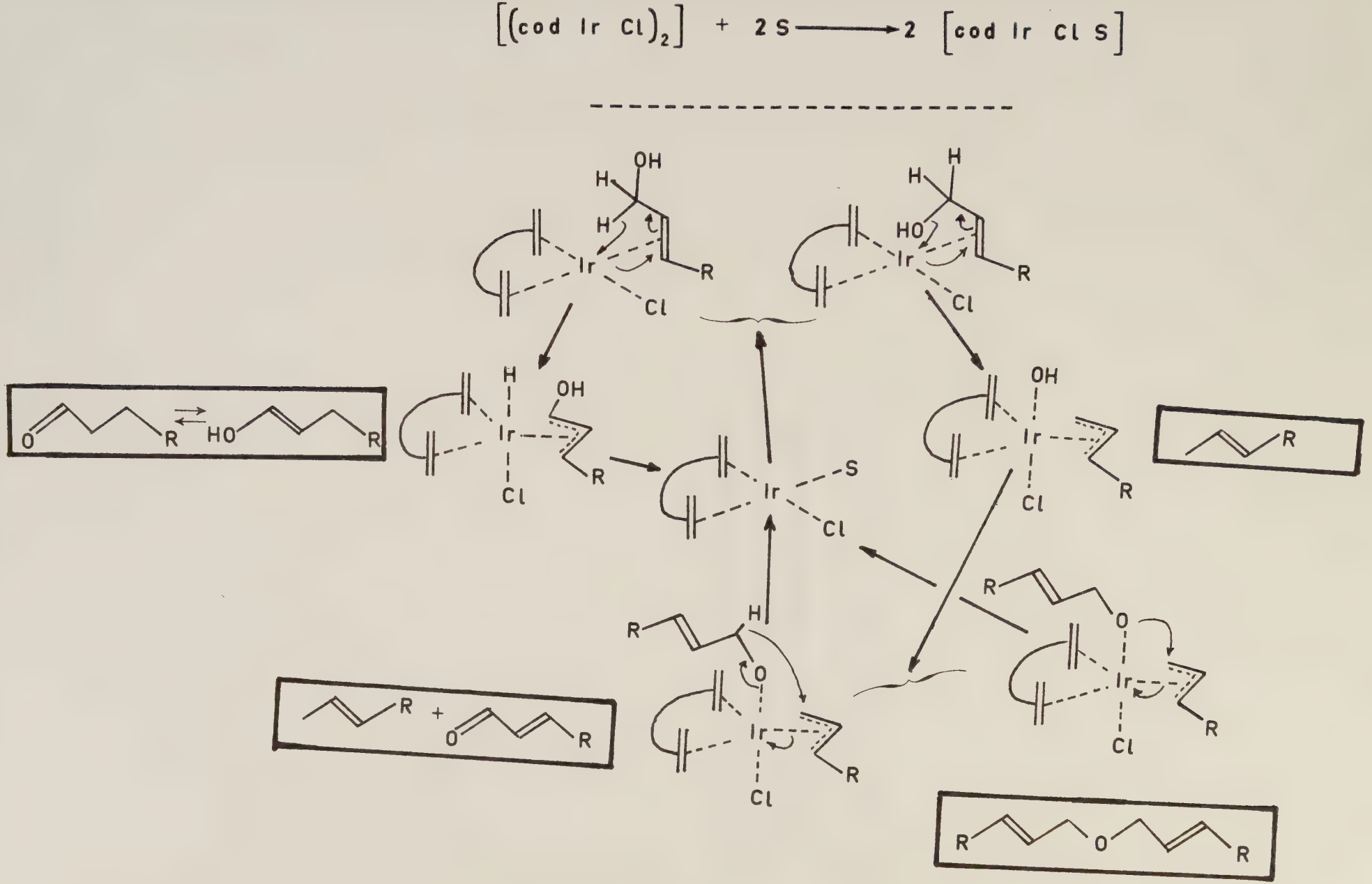


Figure VII-10 : Mécanismes réactionnels proposés

CHAPITRE 8

étude de la réaction du chlorure d'allyle avec le di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium(I). le chloro (η-chlorure d'allyle) (η-cyclooctadiène-1,5) iridium(I)

[cal cod Ir Cl]

A introduction

es résultats obtenus avec les composés allyliques précédents nous ont amené à étudier également l'action du chlorure d'allyle sur le complexe $[cod\ Ir\ Cl)_2]$[128,161].

'intérêt de cette étude réside en particulier dans le fait que le chlorure 'allyle est fréquemment utilisé[162-166] pour l'obtention de dérivés η-allyliques :

$$\text{complexe A} \xrightarrow{H_2O + CO + \text{chlorure d'allyle}} \text{complexe } \eta\text{-allylique}$$

ans ces réactions on peut supposer, à la suite de NICHOLSON, POWELL et HAW[163], l'existence d'un complexe intermédiaire dans lequel le chlorure 'allyle serait coordiné au métal de transition, mais, à notre connaissance, n tel complexe n'avait pas été isolé.

B préparation et identification

B I préparation

Si nous ajoutons du chlorure d'allyle à une solution de di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I) dans le tétrahydrofurane, il précipite instantanément une poudre blanc crème que nous essorons et séchons sous pression réduite.

L'analyse élémentaire (tableau VIII-1) nous permet de proposer la formule brute $(C_{11}H_{17}Cl_2Ir)_n$, qui correspond à une molécule de chlorure d'allyle par atome d'iridium.

Ce dérivé est peu soluble dans les solvants usuels aussi n'avons nous pas pu déterminer sa masse moléculaire.

	Ir %	C %	H %	Cl %
trouvé	46,45	31,75	4,65	16,80
calculé pour $C_{11}H_{17}IrCl_2$	46,61	32,04	4,16	17,19

Tableau VIII-1 : Analyses élémentaires

B 2 étude de la réaction de préparation par R.M.N.

Le composé obtenu est peu soluble dans les solvants usuels de la R.M.N. ce qui nous a empêché d'en obtenir un spectre exploitable. Nous avons pu cependant suivre sa formation par R.M.N.. Si, en effet, nous ajoutons à une solution du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ dans $CDCl_3$ des quantités croissantes de chlorure d'allyle, nous constatons une modification du signal des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5. Ce signal situé initialement à 4,2 ppm se dédouble en deux signaux larges à 4,8 et 4,1 ppm environ (figure VIII-1). Lorsque le chlorure d'allyle est en excès il apparait en plus ses signaux caractéristiques sous forme de pics fins.

La non équivalence des protons oléfiniques ainsi observée peut correspondre à une structure dans laquelle nous aurions fixés à la fois sur l'iridium, le chlore et le chlorure d'allyle, en trans du cyclooctadiène-1,5. Les protons oléfiniques du coordinat chlorure d'allyle ne se distinguent pas de ceux observés vers 4 ppm.

Nous n'observons, dans les mêmes conditions, aucune réaction entre le complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ et le chlorure d'allyle (figure VIII-2).

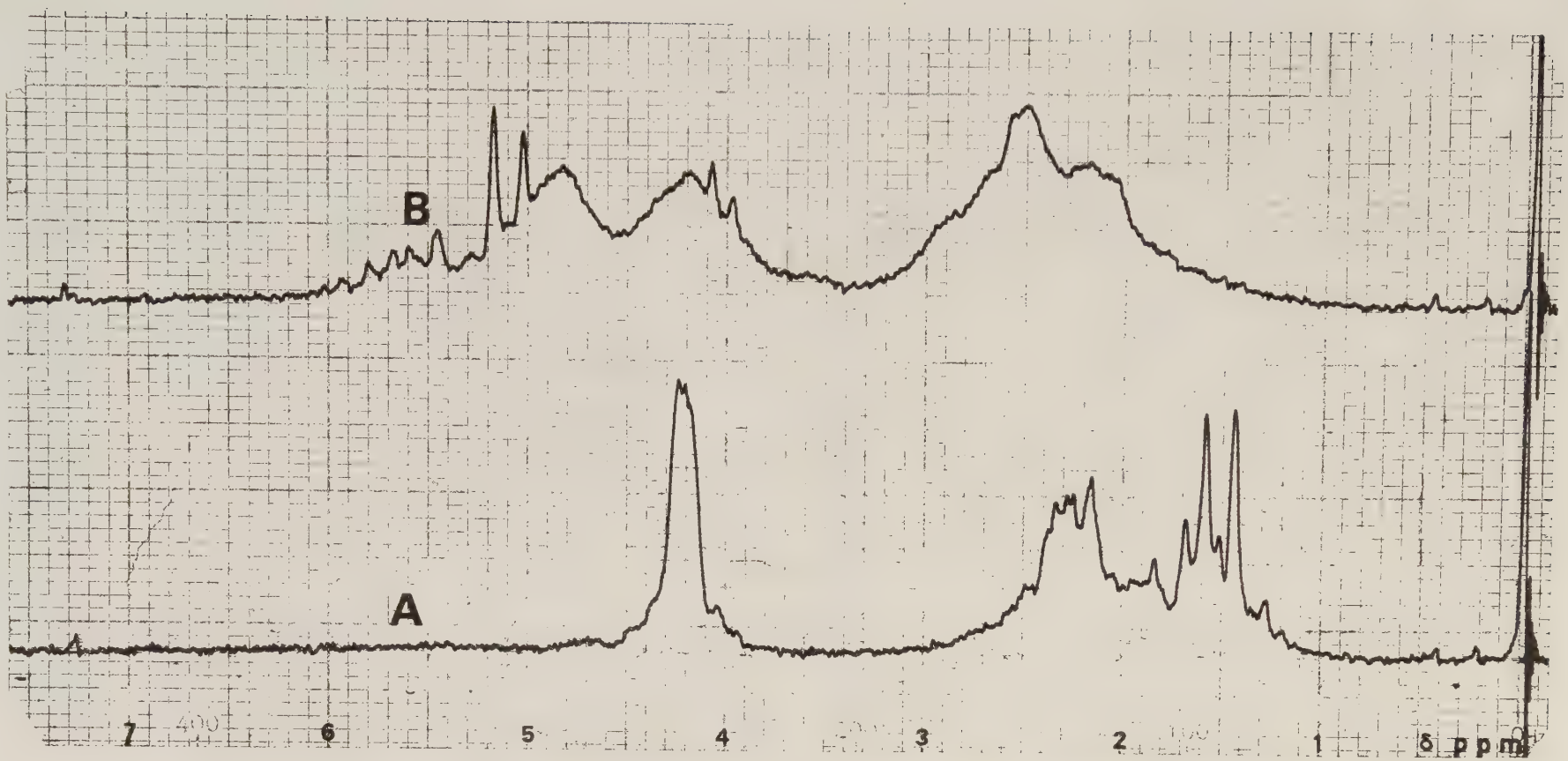


Figure VIII-1 : Etude R.M.N. de la formation du complexe [cod cal Ir Cl]

A : spectre de $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

B : spectre de $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ + chlorure d'allyle

solvant : $CDCl_3$

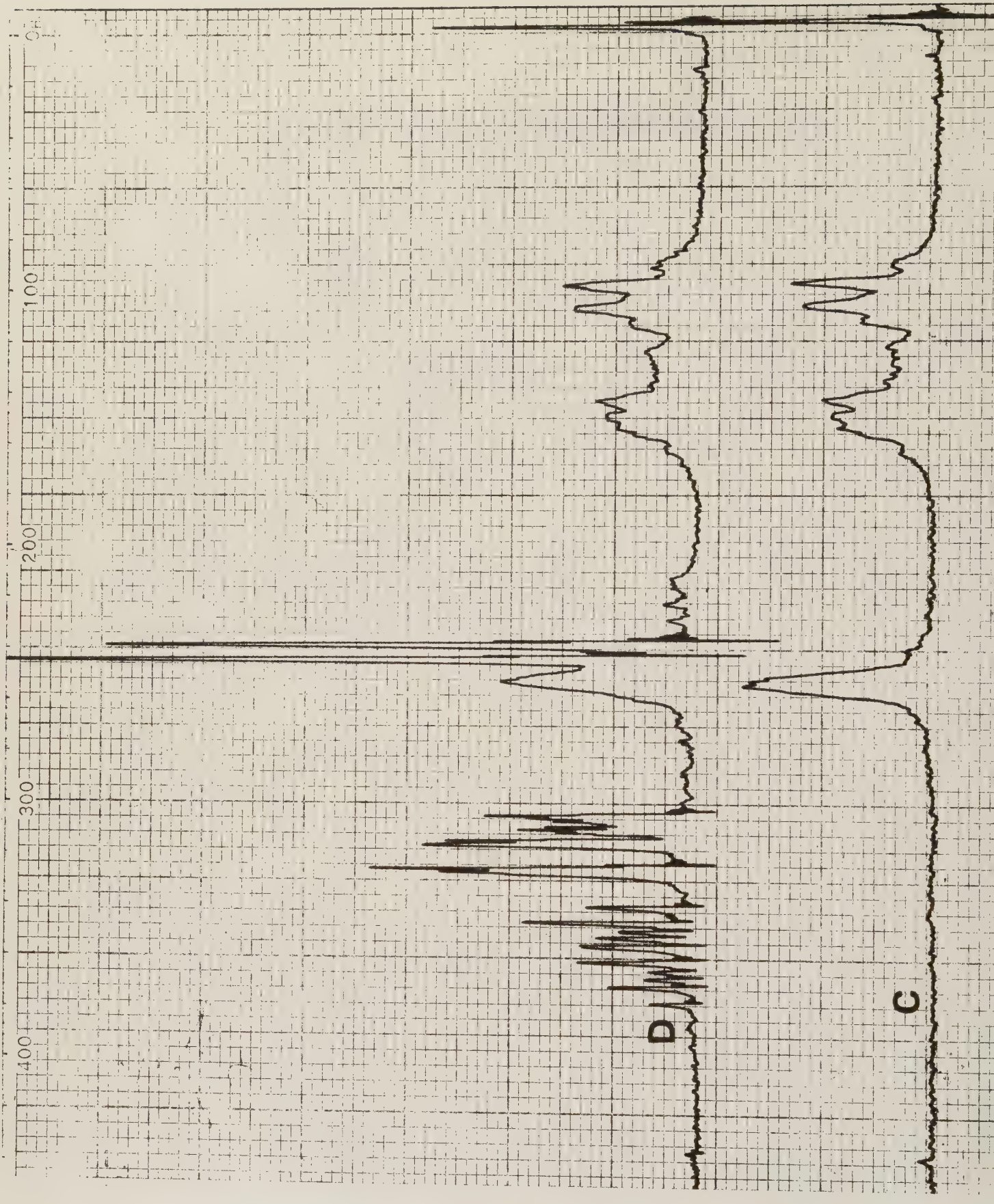


Figure VIII-2 : Etude R.M.N. de l'action du chlorure d'allyle sur le complexe $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$; solvant $CDCl_3$.

C : spectre de $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$

D : spectre de $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ + chlorure d'allyle

B3 analyse thermogravimétrique

D'autres renseignements sur la nature de ce complexe nous sont apportés par l'analyse thermogravimétrique.

B3' A.T.G. en atmosphère d'azote

La décomposition en atmosphère d'azote (figure VIII-3) montre l'existence d'une amorce de palier à 135°C qui correspond au départ d'une molécule de chlorure d'allyle par atome d'iridium.

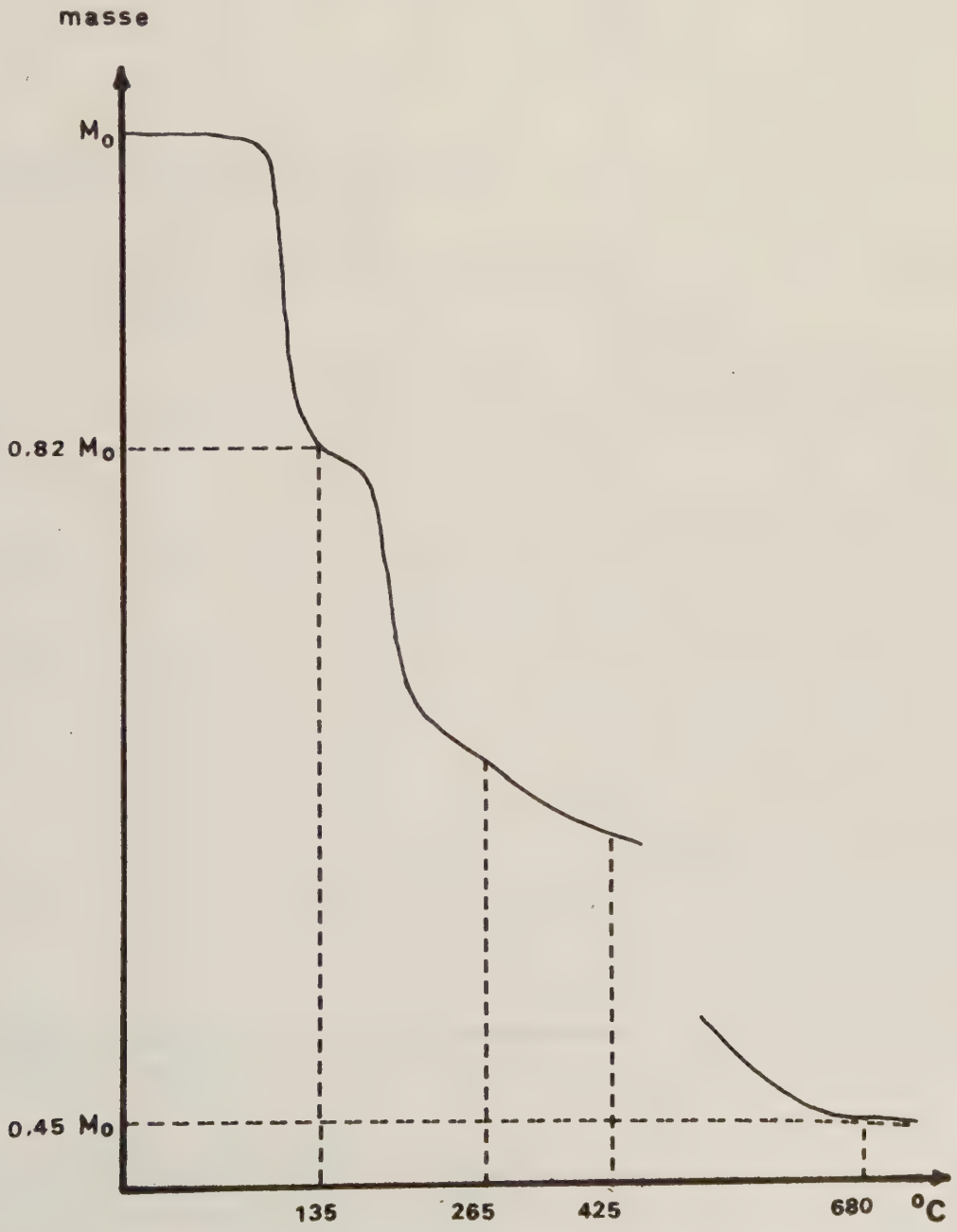


Figure VIII-3 : A.T.G. en atmosphère d'azote.

Le résidu est alors constitué par le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

La décomposition se poursuit ensuite pour conduire à l'iridium vers 700°C.

B_{3II} A.T.G. en atmosphère d'oxygène

En atmosphère d'oxygène (figure VIII-4) nous notons que l'oxydation avec gain de poids se produit avant la perte totale du chlorure d'allyle (qui correspondrait à un palier de masse à 0,82 M_o).

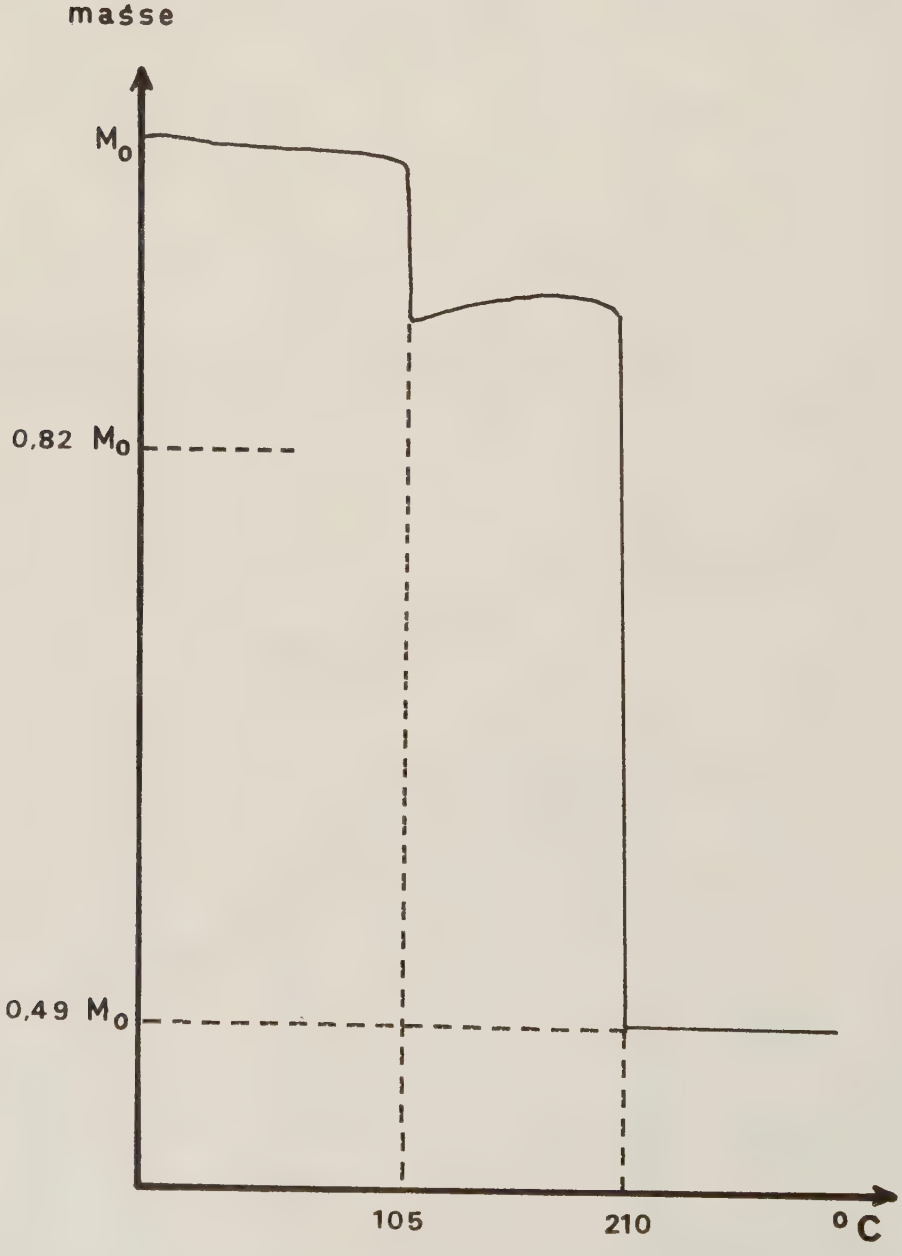


Figure VIII-4 : A.T.G. en atmosphère d'oxygène

La décomposition "explosive" a lieu à 210°C et conduit à de l'iridium impur.

B_{3}^{III} A.T.G. en atmosphère d'hydrogène

En atmosphère d'hydrogène nous obtenons rapidement l'iridium (à 130°C) sans pouvoir observer un début de palier correspondant au départ du chlorure d'allyle.

B_{3}^{IV} conclusion

Ces résultats indiquent que nous avons affaire à un complexe relativement peu stable dans lequel le chlorure d'allyle est fixé tel quel et non sous forme de chloro π-allyle.

Nous pouvons d'ailleurs remarquer que la décomposition, en atmosphère inerte, en chlorure d'allyle et complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ est réversible.

B4 spectrophotométrie infrarouge

D'autres renseignements sur le mode de fixation du chlorure d'allyle à l'iridium nous sont fournis par la spectrophotométrie infrarouge (figure VIII-5 et tableau VIII-2).

Nous notons que le spectre du chlorure d'allyle est modifié au niveau de la vibration $\nu(\geqslant C\text{-}H)$, abaissée de 3090 cm^{-1} à 3070 cm^{-1}, mais surtout au niveau de la vibration de valence $\nu(C{=}C)$ abaissée de 1640 cm^{-1} vers 1500 cm^{-1}.

Ceci nous indique que le coordinat chlorure d'allyle est fixé à l'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison.

Nous relevons par ailleurs les caractéristiques précédemment observées dans les autres complexes.

Nous attribuons en particulier à la vibration $\nu(Ir\text{-}Cl)$ la bande observée à 280 cm^{-1}.

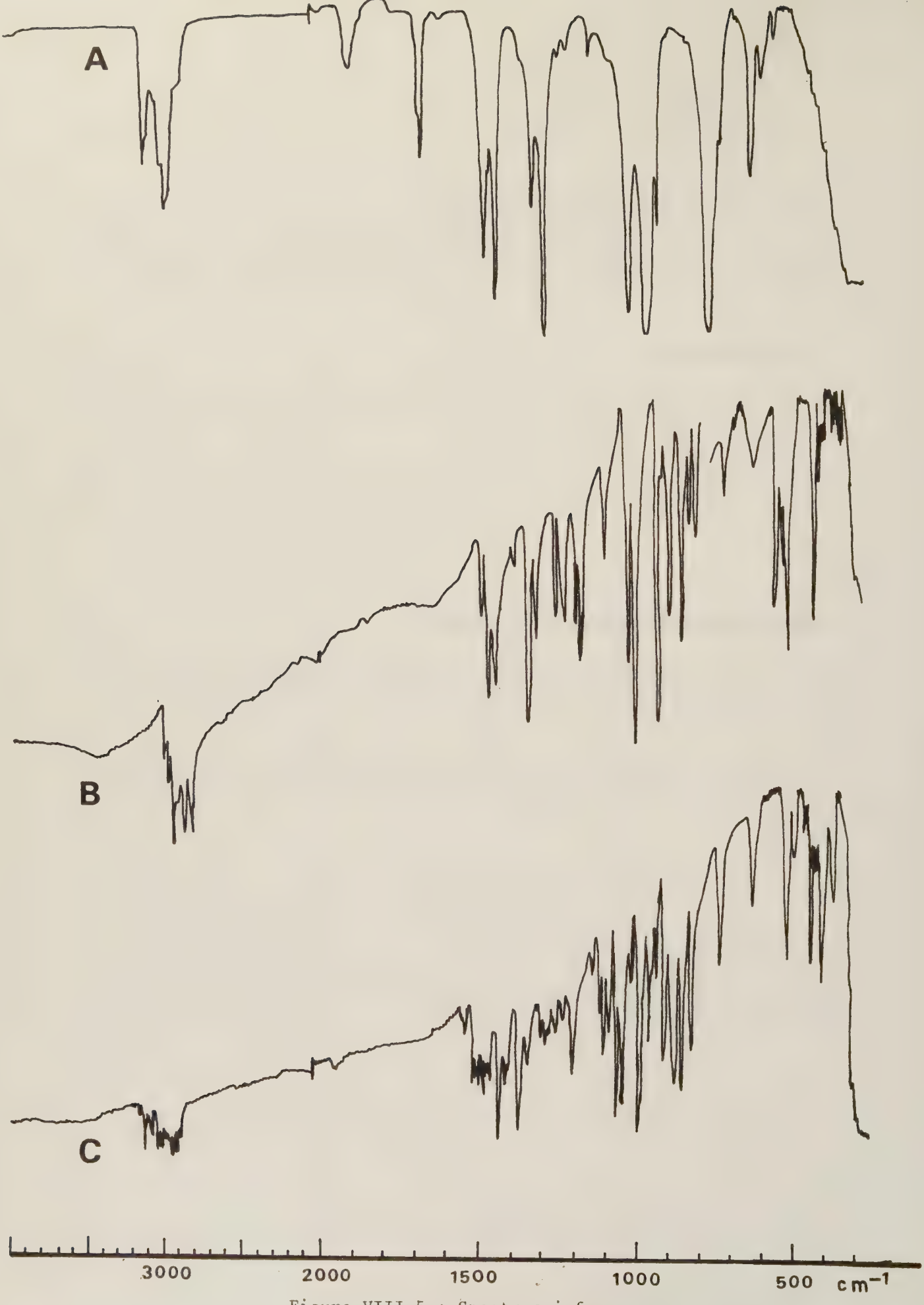


Figure VIII-5 : Spectres infrarouges.

A : chlorure d'allyle liquide

B : $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$

C : [cod cal Ir Cl]

cal	[cal cod Ir Cl]	cal	[cal cod Ir Cl]
3090 m	3100 f		
3070 f	3070 m	985 TF	975 m
	3030 f		955 TF
3010 f	3020 f		925 F
	2980 m		900 m
	2855 m	895 m	
2940 F			870 F
	2930 m		840 F
	2890 m		820 F
2870 f ép.	2860 m		790 F
		735 TF	
	1920 f		700 F
1870 m		690 m	
		595 F	600 m
		550 m	550 m
1640 m			
	1510 tf	515 f	520 m
	1500 f		490 F
	1480 m		465 m
	1470 m		410 m
	1460 m		380 m
1445 F	1440 m		340 m
1430 f ép.	1430 m		280 F
	1425 m		250 F
1410 F	1395 F		
	1375 m		
	1335 F		
1290 m	1305 m		
1258 TF	1260 m		
	1250 m		
	1240 f ép.		
	1215 m		
1200 f	1190 m		
1175 f	1160 F		
1100 f	1095 f		
	1075 f ép.		
	1065 F		
	1045 m		
	1025 F		
	1005 F		

Tableau VIII-2 = Spectres infrarouges

Intensité des bandes : TF : très forte, F : forte, m : moyenne
f : faible, tf : très faible.

B5 structure proposée

A partir de ces résultats nous proposons une structure dans laquelle le chlorure d'allyle est coordiné à l'iridium par l'intermédiaire de sa double liaison.

Nous préférons une structure monomère (figure VIII-6), tétracoordinée (coordinance habituelle de l'iridium(I)), plutôt qu'une structure pentacoordinée dimère. Elle rend d'ailleurs mieux compte de nos observations de R.M.N.

Le complexe serait ainsi voisin du chloro (η-cyclooctadiène-1,5) (π-propène)iridium(I) que nous avons précédemment décrit.

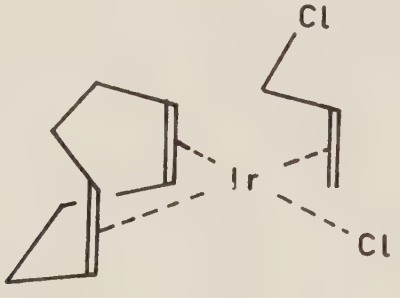


Figure VIII-6 : Structure proposée pour le complexe [cod cal Ir Cl]

C diagramme de diffraction X

Afin d'en compléter l'identification nous rapportons tableau VIII-3 et figure VIII-7 les raies les plus intenses du diagramme de diffraction X de ce complexe [cod cal Ir Cl].

d_{hkl} Å	I/I_o	d_{hkl} Å	I/I_o
7,38	30	2,98	25
6,09	40	2,62	20
5,63	25	2,46	25
5,40	100	2,28	30
3,75	30	2,14	40
3,37	30	2,01	20
3,01	35	1,98	25

Tableau VIII-3 : Raies les plus intenses du diagramme de poudres du complexe [cal cod Ir Cl]

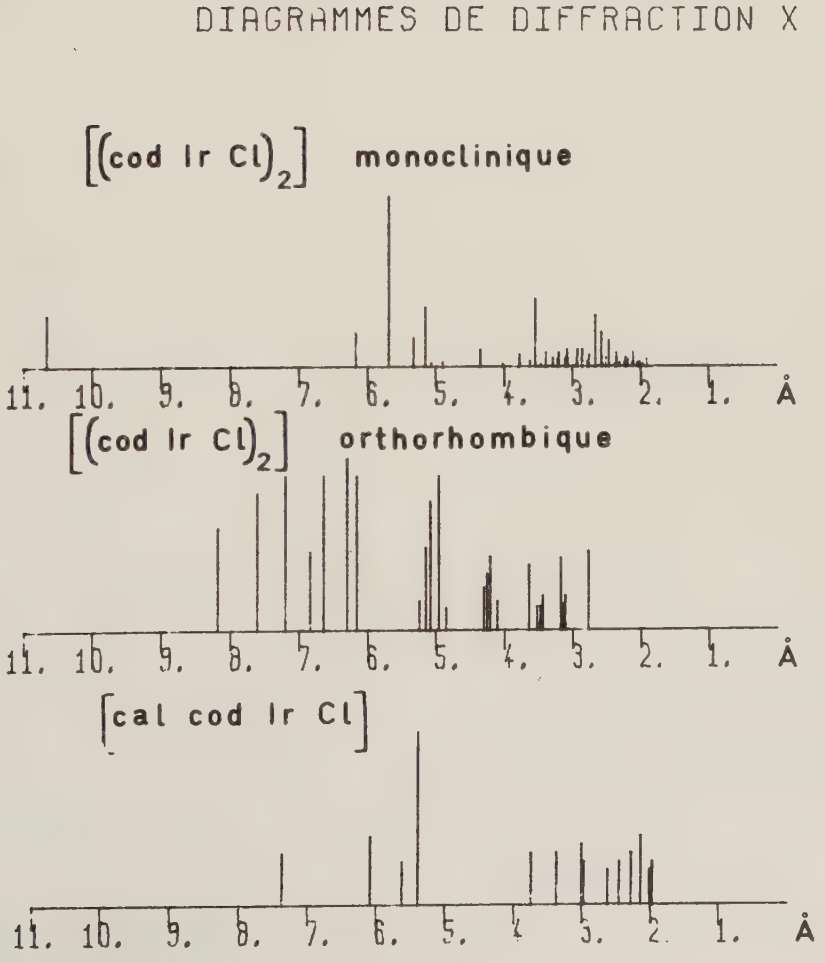


Figure VIII-7 : Diagrammes de diffraction X (schémas)

D conclusions

En conclusion nous noterons que ce complexe, à notre connaissance le premier contenant un coordinat chlorure d'allyle lié à un métal par sa liaison π , est typique de la réactivité du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I), avec les coordinats insaturés en particulier. En solution il a été montré[63] qu'il se dissociait en donnant une espèce réactive [cod Ir Cl solvant].

En présence d'un coordinat tel que le chlorure d'allyle on a donc :

$$[\text{cod Ir Cl solvant}] + \text{cal} \longrightarrow [\text{cod cal Ir Cl}] + \text{solvant}$$

Avec d'autres coordinats on peut assister également à la formation de dérivés hexacoordinés. C'est ce que nous avons observé avec l'éther diallylique.

CHAPITRE 9

étude de l'oxydation du di-μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) diiridium (I).

A introduction

Une des caractéristiques essentielles des complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5 que nous avons étudiés, est leur sensibilité vis-à-vis de l'oxygène.

Si ils sont relativement stables à l'air, à l'état solide, à la température ambiante, l'analyse thermogravimétrique en atmosphère d'oxygène indique que, après parfois une augmentation de masse assez lente, ils se décomposent tous d'une manière "explosive". La partie organique de la molécule brûle au cours de cette décomposition, combustion qui est peut être facilitée par la présence de l'iridium métallique formé.

En solution cette tendance à l'oxydation est également très marquée. Exposées à l'air les solutions brunissent et laissent déposer des produits non définis en général, qui se présentent sous forme de "laques".

Il est donc nécessaire de protéger ces solutions par une atmosphère inerte, d'azote par exemple, lors de leur manipulation.

B oxydation des solutions du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ dans divers solvants

Si nous oxydons lentement des solutions concentrées du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ dans divers solvants organiques, en particulier le benzène et le chlorure de méthylène, il y a d'abord brunissement de la solution puis précipitation d'un composé cristallisé dont nous avons entrepris l'étude.

Cette étude est rendue difficile par le fait que le solvant reste "encagé" dans le réseau cristallin de ce complexe qui est par ailleurs très peu soluble.

B I spectrophotométrie infrarouge

Nous constatons à l'examen du spectre infrarouge (figure IX-1 et tableau IX-1) la présence d'une bande intense à 3498 cm^{-1} caractéristique d'un groupement OH. Le reste du spectre est voisin de celui des autres complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5.

Nous observons également les bandes caractéristiques des solvants encagés.

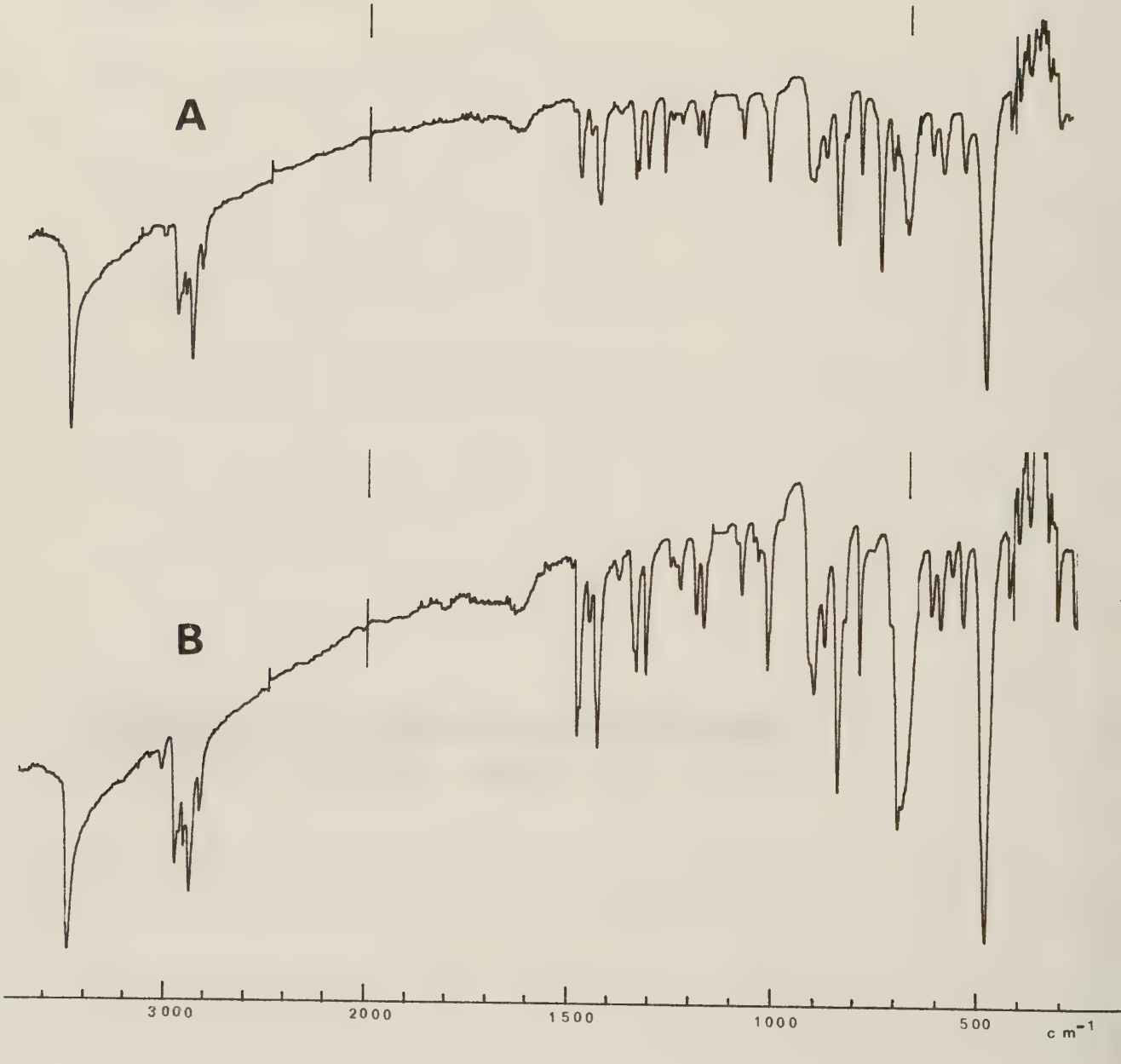


Figure IX-1 : Spectres infrarouges des complexes ($C_8H_{13}O$ Ir Cl), $\frac{1}{2}$ solvant

A : solvant = chlorure de méthylène
B : solvant = benzène

$(C_8H_{13}O\ Ir\ Cl),\frac{1}{2}CH_2Cl_2$	$(C_8H_{13}O\ Ir\ Cl),\frac{1}{2}C_6H_6$
3495 F	3490 F
3035 f	3095 f
3025 f	3078 f
	3035 m
2962 F	2960 F
2940 m	2940 m ép
2920 m	2915 m
2885 F	2885 m
	2840 m
	2830 ép
1490 f	1478 F
1472 m	1472 F
1450 m	1448 f
1425 m	1427 m
1377 f	1378 f
1338 m	1335 m
1330 m	1330 m
1308 m	1307 m
1267 F	
1248 f	1247 f
1235 f	1235 f
1225 f	1225 f
1185 m	1185 f
1170 m	1167 m
	1085 f
1072 m	1072 m
	1045 m
1028 f ép	1032 m
1008 F	1008 m
	975 tf
908 m	902 f ép
897 m	892 F
887 m	
867 m	868 m
835 F	832 F
815 m	817 f ép
780 m	780 m
732 F	
702 m	
665 m	685 TF
602 m	600 m
578 m	585 tf
	555 m
528 m	527 m
472 TF	475 TF
415 m	417 m
395 m	395 f
368 m	365 m
	355 tf ép
322 m	320 f
297 m	300 m
	280 f

Tableau IX-1 : Spectres infrarouges.

Intensité des bandes : F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible, ép : épaulement.

B2 analyse élémentaire et formule brute

Les résultats des analyses élémentaires (tableau IX-2) nous conduisent alors à la formule brute :

$$(C_8H_{13}IrClO)_n, \frac{n}{2} \text{ solvant}$$

	Ir %	C %	H %	Cl %
trouvé	49,2	33,66	4,03	8,87
calculé pour $(C_8H_{13}IrClO), \frac{1}{2} C_6H_6$	49,17	33,80	3,86	9,07
trouvé	47,37	25,94	3,48	16,04
calculé pour $(C_8H_{13}IrClO), \frac{1}{2} CH_2Cl_2$	48,62	25,82	3,57	17,93

Tableau IX-2 : Analyses élémentaires d'échantillons fraîchement préparés

Les titres en iridium sont déduits des expériences d'A.T.G. en atmosphère d'hydrogène.

Les molécules de solvant encagées peuvent être éliminées par traitement sous vide poussé.

B3 analyse thermogravimétrique

Nous pouvons avoir confirmation de la formule proposée par analyse thermogravimétrique.

Ainsi lors de la thermolyse en atmosphère d'hydrogène (figure IX-2) le solvant est éliminé quand la thermobalance est purgée de l'air qu'elle contient.

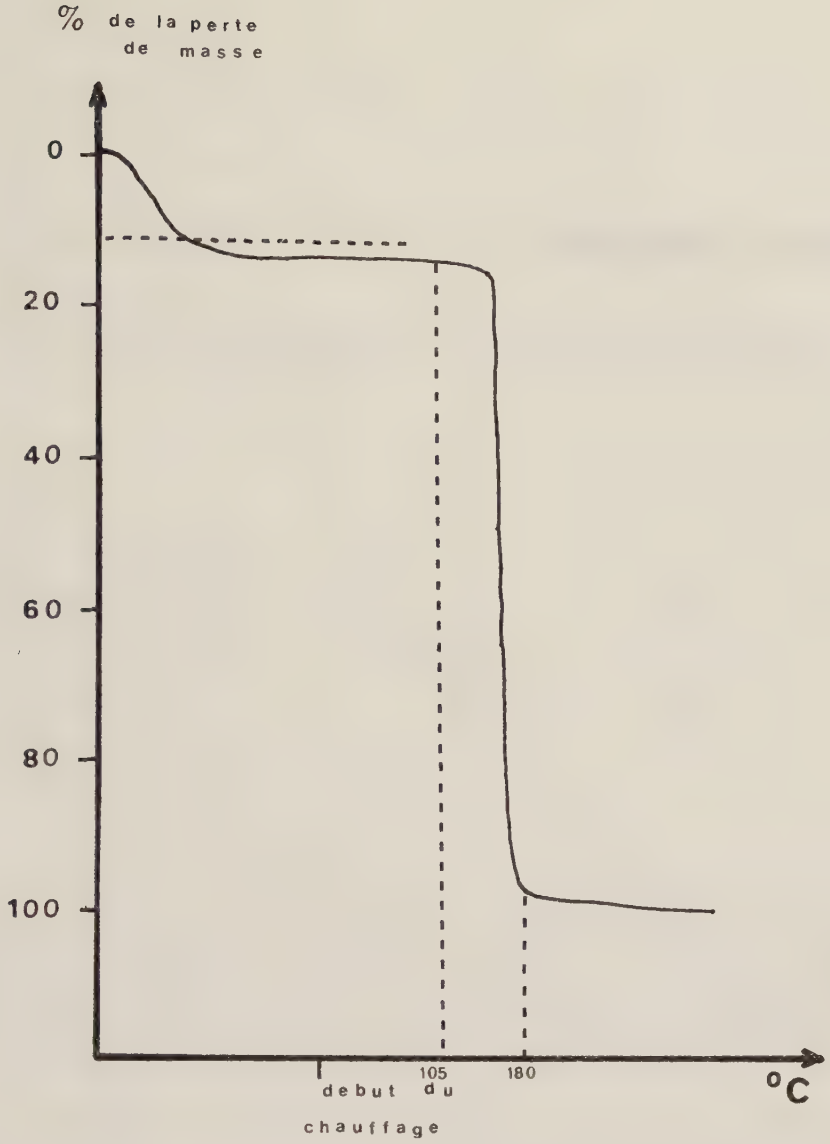


Figure IX-2 : A.G.T. en atmosphère d'hydrogène

Ce composé s'est révélé très instable en atmosphère d'oxygène. La décomposition "explosive" a lieu à 180°C.

B4 spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

La très faible solubilité de ce complexe nous a empêché d'en faire une étude complète par R.M.N.. Néanmoins les très mauvais spectres obtenus permettent de mettre en évidence le solvant "encagé" libéré et montrent un faible signal attribué au proton du groupement OH (échangeable avec l'eau lourde) à 1,7 ppm.

B5 structures proposées

Le peu de renseignements dont nous disposons nous permet cependant de proposer deux structures possibles (figure IX-3).

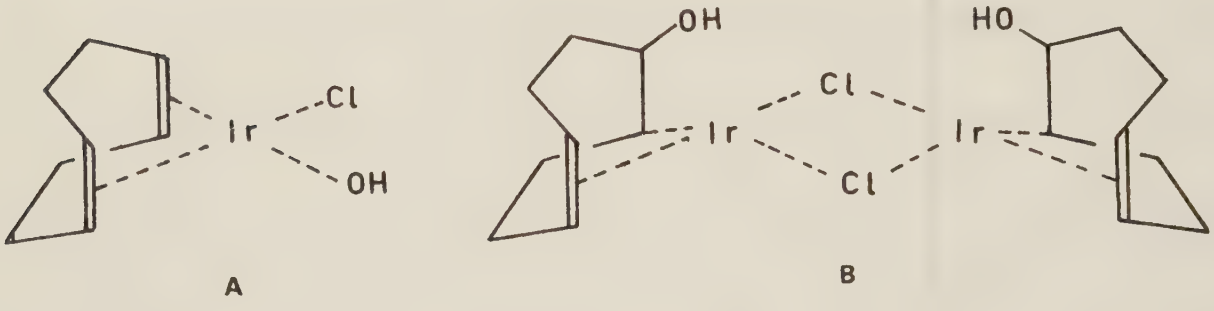


Figure IX-3 : Structures proposées

Toutes deux correspondent à un degré d'oxydation formel de +2 pour l'iridium ce qui est très rare pour cet élément. Il devrait lui correspondre un paramagnétisme (configuration d^7) mais les mesures que nous avons effectuées ne sont pas concluantes. S'il existe, il est très faible et est contrebalancé par le diamagnétisme des composants organiques.

Nous ne possédons pas de preuve définitive, mais le fait que la décomposition par le cyanure de potassium ne montre que du cyclooctadiène-1,5 ainsi que le couplage pyrolyse-chromatographie en phase vapeur nous fait préférer la structure A.

B6 caractéristiques cristallographiques

Les caractéristiques cristallographiques de ces complexes ont été déterminées par TABRIZI[131]. Nous les rapportons dans le tableau IX-3.

Les variations de volume par entité formulaire sont compatibles avec les variations de volume des molécules de solvant encagées.

$C_8H_{13}OIrCl, \frac{1}{2} C_6H_6$	$C_8H_{13}OIrCl, \frac{1}{2} CH_2Cl_2$
orthorhombique	orthorhombique
$Cmc2_1$ ou Cmc	$Cmc2_1$ ou Cmc
a = 13,554 (0,002) Å	a = 12,350 (0,004) Å
b = 16,268 (0,002) Å	b = 17,118 (0,008) Å
c = 10,168 (0,001) Å	c = 10,250 (0,004) Å
Z = 4	Z = 4
d_{exp} = 2,33	d_{exp} = 2,45
d_X = 2,32	d_X = 2,44
V = 2242 $Å^3$	V = 2167 $Å^3$
V/Z = 561 $Å^3$	V/Z = 542 $Å^3$

Tableau IX-3 : Données cristallographiques sur les complexes ($C_8H_{13}O$ Ir Cl), $\frac{1}{2}$ Solvant d'après TABRIZI (référence 131)

CHAPITRE 10

les complexes β-dicétonato (η-cyclooctadiène-1,5) iridium (I) _ relations entre propriétés et structure

A

introduction

u cours de notre étude sur les complexes de l'iridium comportant un coor-
inat cyclooctadiène-1,5, nous avons constaté des variations régulières des
ropriétés physicochimiques, en fonction du pouvoir donneur ou attracteur
'électrons des autres coordinats fixés au métal.

eci se traduit d'une façon particulièrement nette dans les spectres de ré-
onance magnétique protonique au niveau des signaux des protons oléfiniques
u diène.

ous avons précisé [167] ces phénomènes dans la famille des composés β-dicéto-
ato (η-cyclooctadiène-1,5)iridium(I) à l'aide de huit complexes (tableau
-1).

Complexe	R	R'	β-dicétone
[cod Ir hfa] I	CF_3	CF_3	hexafluoroacétylacétone,hexafluoro-1,1,1,5,5,5 pentanedione-2,4
[cod Ir tfa] II	CF_3	CH_3	trifluoroacétylacétone,trifluoro-1,1,1 pentanedione-2,4
[cod Ir acac] III	CH_3	CH_3	acétylacétone,pentanedione-2,4
[cod Ir dpm] IV	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	dipivaloylméthane,tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedione-3,5
[cod Ir ba] V	CH_3	Φ	benzoylacétone,phényl-1 butanedione-1,3
[cod Ir dbm] VI	Φ	Φ	dibenzoylméthane,diphényl-1,3 propanedione-1,3
[cod Ir bta] VII	CF_3	Φ	benzoyltrifluoroacétone,phényl-1 trifluoro-4,4,4 butanedione-1,3
[cod Ir tta] VIII	CF_3		thénoyltrifluoroacétone,trifluoro-4,4,4 (thiényl-2)-1 butanedione-1,3

Tableau X-1 : Complexes [cod Ir β-dicet]

B

synthèse des complexes [cod Ir β-dicet] et identification

B1 synthèse

La synthèse des composés [cod Ir β-dicet] peut être effectuée selon le mode opératoire décrit par ROBINSON et SHAW[42] pour le complexe [cod Ir acac].

Il est dans certains cas préférable d'employer la modification que nous avons décrite[168] et qui consiste à traiter directement le composé $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ par la β-dicétone (hfa et tfa), sans solvant.

Il est également possible d'utiliser le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ comme matière première à la place du complexe $[(cod\ Ir\ OMe)_2]$ en opérant en présence de carbonate de sodium.

Néanmoins le mode opératoire qui donne les meilleurs résultats consiste à faire réagir, dans le pentane, la β-dicétone sur le di-μ-méthoxo bis (η-cyclooctadiène-1,5)diiridium(I). La réaction, rapide, est conduite au voisinage de la température ambiante et achevée à la température d'ébullition du pentane. Le produit est isolé en déplaçant, à chaud, le pentane par l'éthanol à 95°GL, dans lequel les complexes sont peu solubles en général.

Cette méthode conduit dans la majorité des cas à des composés cristallisés, avec un bon rendement. Elle est particulièrement bien adaptée à la synthèse des complexes : [cod Ir dpm] , [cod Ir ba] , [cod Ir dbm] , [cod Ir bta] et [cod Ir tta].

De gros cristaux peuvent être obtenus par recristallisation dans un microextracteur de type KUMAGAWA, avec de l'acétone par exemple. Cette technique nous a permis d'obtenir des cristaux bien formés, de plusieurs millimètres, du complexe [cod Ir dbm].

B2 identification

Les produits ainsi préparés sont identifiés par leurs analyses élémentaires (tableau X-2) ; leurs spectres infrarouges et de R.M.N. confirment leurs formules.

Le tableau X-3 rassemble les caractéristiques physiques de ces complexes.

Tous ces composés sont stables à l'état solide. Ils s'oxydent assez rapidement en solution et conduisent à des produits non définis.

Ils sont solubles dans les solvants chlorés, modéremment solubles dans l'acétone et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, peu solubles dans les alcools et insolubles dans l'eau.

Composé	Couleur	Température de fusion
[cod Ir hfa](I)	brun-rouge	97 - 100°C déc.
[cod Ir tfa](II)	orange	109 - 110°C déc.
[cod Ir acac](III)	jaune	151 - 153°C déc.
[cod Ir dpm](IV)	jaune	163 - 167°C déc.
[cod Ir ba](V)	jaune-orange	128 - 130°C déc.
[cod Ir dbm](VI)	rouge	157 - 160°C déc.
[cod Ir bta](VII)	rouge-brique	148 - 149°C déc.
[cod Ir tta](VIII)	rouge-violacé	148 - 150°C déc.

Tableau X-3 : Caractéristiques physiques des complexes[cod Ir β-dicet]

Les points de fusion ont été déterminés en capillaire à l'aide d'un appareil BUCHY (type Dr. TOTTOLI)

déc. . décomposition.

Composé	Ir %*		C %		H %		O %**		F %***		S %	
	trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.
[cod Ir hfa](I)	36,33	37,87	30,49	30,76	2,73	2,58		6,30		22,46		
[cod Ir tfa](II)	41,02	42,38	34,20	34,43	3,45	3,55		7,05		12,56		
[cod Ir acac](III)	47,68	48,11	39,15	39,08	4,64	4,79	8,53	8,01				
[cod Ir dpm](IV)	38,93	39,74	47,45	47,18	6,47	6,46	7,15	6,61				
[cod Ir ba](V)	40,32	41,64	47,08	46,84	4,69	4,59	7,91	6,93				
[cod Ir dbm](VI)	36,19	36,70	53,00	52,75	4,60	4,42	6,21	6,11				
[cod Ir bta](VII)	36,94	37,28	41,85	41,93	3,64	3,51		6,20		11,05		
[cod Ir tta](VIII)	35,06	36,85	36,60	36,85	3,22	3,09		6,14		10,93	6,32	6,15

Tableau X-2 : Analyses élémentaires des complexes [cod Ir β-dicet]

* La teneur en iridium est déduite des expériences d'A.T.G. en atmosphère d'hydrogène

** Valeur obtenue par différence

*** Elément non dosé

C étude par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

C 1 conditions expérimentales

Les spectres de résonance magnétique protonique des divers complexes ont été enregistrés en milieu $CDCl_3$, à l'aide d'un spectromètre VARIAN A60 en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne.

Par suite de la faible solubilité des complexes, les spectres présentent un bruit de fond important. Nous estimons à 0,05 ppm (3 Hz) la précision maximum de nos pointés. Les valeurs que nous donnons n'ont pas été corrigées des termes d'anisotropie des liaisons.

En effet nous ne disposons de données structurales que pour des complexes assez différents : $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$[93] et $[M(acac)_3]$[169,170], ce qui nous permet seulement d'avoir une idée approximative de la géométrie des complexes [cod Ir β-dicet]. Il semble cependant que, vu la distance entre les protons oléfiniques et les radicaux R et R', ces corrections seraient très faibles. C'est ainsi que, si l'on cherche à estimer la correction due à la circulation des électrons π des groupements phényle des complexes [cod Ir ba] , [cod Ir bta] et [cod Ir dbm], la distance des protons oléfiniques au centre du noyau benzénique étant d'environ 5 Å, les diagrammes de JOHNSON et BOVEY[171] donnent une valeur nettement inférieure à 0,1 ppm (environ 0,05 ppm).

C 2 résultats et relation entre le déplacement chimique des protons oléfiniques et les facteurs électroniques

Nous avons rassemblé les résultats obtenus dans le tableau X-4.

Nous notons que lorsque les radicaux R et R' de la β-dicétone sont donneurs d'électrons, le signal caractéristique des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 coordiné (observé vers 4 ppm) se trouve à champ plus fort que dans le cas où les radicaux sont électroattracteurs.

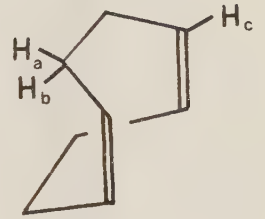
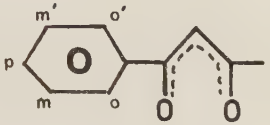
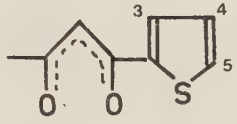
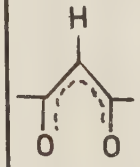
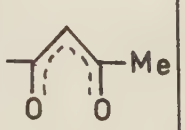
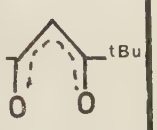
Composé	Coordinat cod			Coordinat β-dicétonato						
										
	H_a et H_b		H_c	$H_{oo'}$	$H_{mm'p}$	H_3 et H_5	H_4			
	*	*		*	*	*	*			
[cod Ir hfa](I)	2,2	1,8	4,33					6,35		
[cod Ir tfa](II)	2,2	1,7	4,15					5,95	2,15	
[cod Ir acac](III)	2,2	1,7	3,98					5,50	2,00	
[cod Ir dpm](IV)	2,2	1,5	3,97					5,85		1,1
[cod Ir ba](V)	2,3	1,7	4,08	7,8	7,4			6,15	2,10	
[cod Ir dbm](VI)	2,3	1,7	4,21	7,9	7,4			6,85		
[cod Ir bta](VII)	2,3	1,7	4,20	7,9	7,5			6,55		
[cod Ir tta](VIII)	2,3	1,8	4,18			7,7	7,2	6,45		

Tableau X-4 : Spectres de R.M.N. des complexes [cod Ir β-dicet]
solvant : $CDCl_3$

Si nous reprenons le modèle de la liaison oléfine-métal, proposé par DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13], dans le cas où l'oléfine est l'éthylène, nous voyons que les modifications apportées à la double liaison carbone-carbone et, par voie de conséquence, à la liaison carbone-hydrogène, résultent de deux phénomènes.

.Le recouvrement de l'orbitale pleine π de l'éthylène avec une orbitale vacante du métal, de type dsp^2 dans le cas d'un complexe plan carré.

.Le recouvrement de l'orbitale vacante π^* de l'éthylène avec une orbitale pleine du métal, de type d ou mieux dp (rétrocoordination).

Si les autres coordinats sont électrodonneurs, cela va se traduire par une augmentation de la densité électronique au niveau du métal. Il sera alors peu apte[172] à accepter les électrons π de l'oléfine, mais cherchera, au contraire, à céder une partie de ses électrons à l'orbitale π^*. Le modèle se rapprochera donc de celui proposé par BABUSHKIN, GRIBOV et GEL'MAN[173] du type oxirane (figure X-1$_a$).

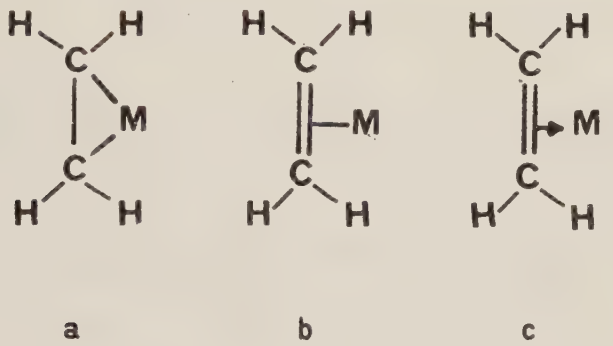


Figure X-1 : Divers schémas représentatifs de la liaison métal-éthylène

La liaison aura alors une symétrie de type π par rapport à l'axe métal-oléfine. Entre autres conséquences les atomes d'hydrogène se comporteront plutôt comme des protons de groupements CH_2 aliphatiques et leur signal de R.M.N. devra être observé vers les champs relativement forts.

Au contraire, si les autres coordinats sont peu enclins à céder leurs électrons, le métal va accepter facilement les électrons π de l'éthylène pour compenser sa charge positive, mais il évitera de céder ses propres électrons pour assurer la rétrocoordination. Le modèle se rapprochera alors d'une liaison de symétrie σ par rapport à l'axe métal-oléfine (figure X-1$_b$).

Les atomes d'hydrogène auront un comportement de protons de type oléfinique, donc donneront un signal R.M.N. situé vers les champs relativement faibles.

Ces considérations, très qualitatives, sont transposables au cas de la liaison iridium-cyclooctadiène-1,5.

Elles montrent que la liaison métal-oléfine est complexe et ne peut être décrite par une représentation unique. Il faut attribuer au schéma habituel (figure X-1$_c$) uniquement une valeur de symbole.

C3 corrélations entre les caractéristiques des β-dicétones et le déplacement chimique des protons oléfiniques

Nous avons cherché à préciser d'une manière plus quantitative ces déplacements du signal R.M.N. en caractérisant le pouvoir donneur ou attracteur d'électrons des coordinats.

L'électronégativité de groupe serait une bonne mesure des phénomènes électroniques qui interviennent, mais la complexité des molécules rend son utilisation impossible.

C3' corrélation avec les pK_a

Nous avons alors effectué un premier essai en utilisant les pK_a des β-dicétones[174,175] (tableau X-5), comme paramètres représentatifs de l'aptitude des anions à céder des électrons.

Les résultats sont assez satisfaisants (figure X-2 et tableau X-6), mais en plus du fait qu'il est difficile de trouver dans la bibliographie une échelle unique, cohérente, de pK_a pour ces composés, cette propriété n'est pas représentative des seuls facteurs électroniques.

β-dicétone	pK_a	β-dicétone	pK_a
H hfa	6,0	H ba	12,85
H tfa	8,7	H dbm	13,75
H acac	12,70	H bta	9,2
H dpm	-	H tta	9,1

Tableau X-5 : pK_a des β-dicétones (références 174 et 175)

N = 7	N = 7
A = 4,43 (0,14)	A = 406 (1,7)
B = -0,03 (0,01)	B = 0,64 (0,16)
Ecart type sur δ = 0,09	Ecart type sur ν = 1,1
R = 0,5824	R = 0,8530
F_R = 2,6	F_R = 13,4

Tableau X-6 : Résultats des corrélations avec les pK_a des β-dicétones

Corrélation $\delta = A + B\ pK_a$

Corrélation $\nu = A + B\ pK_a$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses.

N = nombre de points expérimentaux

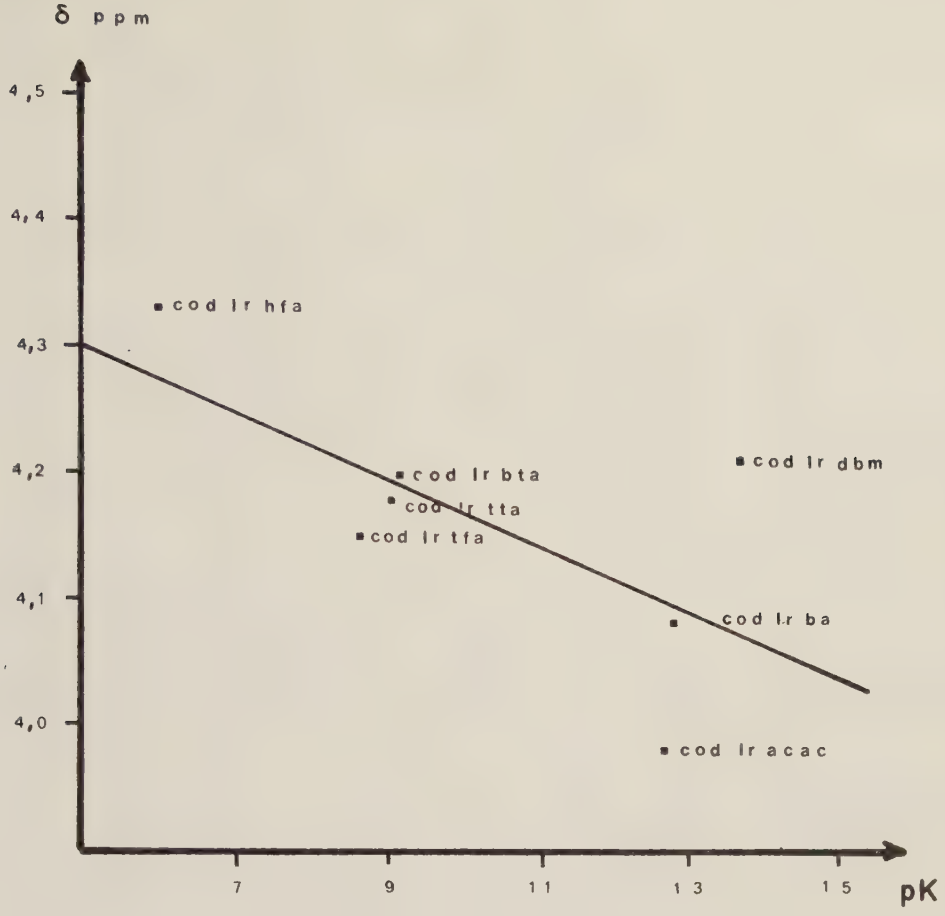


Figure X-2 : Corrélation δ ppm = f (pK_a)

C 3II corrélation avec les constantes de HAMMETT des radicaux R et R' du coordinat β-dicétonato

Il nous a paru alors préférable de chercher à caractériser non plus les effets électroniques de l'ensemble du coordinat β-dicétonato, mais seulement ceux des radicaux R et R' qui sont à l'origine des variations.

C 3IIA - corrélation globale —— *Nous supposons une relation du type HAMMETT : δ = A + B Σσ où δ représente le déplacement chimique des protons oléfiniques du cyclooctadiène-1,5 par rapport au TMS, exprimé en ppm, et Σσ la somme des constantes caractéristiques des radicaux R et R' (tableau X-7)*

Les échelles de constantes σ ont été définies, à l'origine, pour rendre compte de propriétés cinétiques et thermodynamiques en chimie organique, et principalement dans le cas des dérivés aromatiques. Elles caractérisent l'effet électronique, inductif et de résonance, d'un substituant X sur un groupement fonctionnel Y, situé en méta ou en para, dans une molécule X-C_6H_4-Y.

Echelle		CF_3	CH_3	Φ	$C(CH_3)_3$
	σ_m	0,43	-0,069	0,06	-0,10
	σ_p	0,54	-0,170	-0,01	-0,197
	σ_m^+	0,52	-0,066	0,109	-0,059
	σ_p^+	0,612	-0,311	-0,179	-0,256
	σ_m^n	0,467	-0,069	-	-0,067
	σ_p^n	0,532	-0,129	-	-0,136
	σ_p^o Y		-0,124	0,039	-0,174
	σ^*	3,3 cal.	0	0,6	-0,3
SWAIN & LUPTON	$\mathcal{F}$	0,631	-0,052	0,139	-0,104
	$\mathcal{R}$	0,186	-0,141	-0,088	-0,138
TAFT-EHRENSON	σ_I	0,41	-0,05	0,10	-
	σ_R^o	0,13	-0,10	-0,10	-
DEWAR	F	0,74	-0,12	0,10	-0,17
	M	1,12	-0,77	-0,42	-0,78
	F'	0,77	-0,14	-0,11	-0,19
	M'	1,46	-1,00	-0,55	-1,02

Tableau X-7 : Valeurs des constantes caractéristiques des substituants R et R' d'après la référence 176.

Leur grande variété résulte des diverses tentatives de caractérisation d'effets inductifs ou de résonance purs[176] *et nécessite une grande prudence dans leur utilisation.*

Elles se sont cependant révélées fort utiles pour l'interprétation de propriétés physiques, en particulier des spectres infrarouges[177-181] *et des spectres de R.M.N.*[182].

Nous nous proposons de les appliquer dans des conditions très différentes de celles pour lesquelles elles ont été définies.

Dans un premier temps nous avons donc testé systématiquement (tableau X-8) les échelles σ_m *et* σ_p *de HAMMETT*[183], σ_m^+ *et* σ_p^+ *de BROWN*[184] *(qui incluent un effet de résonance d'un groupement attracteur), les échelles "normales"* σ_m^n *et* σ_p^n [185] *(définies pour ne tenir compte que des effets inductifs), l'échelle* σ_p^o Y *de YUKAWA*[186] *(elle aussi libre de toute intervention de la résonance) et l'échelle* σ^* *de TAFT*[187] *(qui caractérise les effets polaires en série aliphatique).*

Echelle	N	A	B	C	Ecart type sur δ	R	F_R
σ_m	7	4,06 (0,03)	0,31 (0,06)		0,06	0,9009	21,5
σ_m	4	4,032 (0,004)	0,343 (0,009)		0,007	0,9991	1109,1
σ_p	7	4,10 (0,03)	0,22 (0,05)		0,06	0,8836	17,8
σ_p	4	4,064 (0,002)	0,245 (0,003)		0,004	0,9997	3331,3
σ_m^+	7	4,05 (0,03)	0,28 (0,05)		0,05	0,9087	23,7
σ_m^+	4	4,013 (0,004)	0,304 (0,007)		0,007	0,9991	1109,1
σ_p^+	7	4,13 (0,03)	0,16 (0,05)		0,08	0,8118	9,7
σ_m^n	4	4,020 (0,003)	0,331 (0,007)		0,006	0,9994	1664,7
σ_p^n	4	4,045 (0,002)	0,267 (0,003)		0,004	0,9998	4998
σ_p^o Y	4	4,15 (0,02)	0,58 (0,09)		0,03	0,9636	26,0
σ^*	7	4,03 (0,03)	0,05 (0,01)		0,06	0,8704	15,6
S & L	7	3,83 (0,09)	0,65 (0,18)	-0,9 (0,4)	0,04	0,9549	20,7
T & E	6	3,92 (0,06)	0,68 (0,14)	-0,6 (0,3)	0,03	0,9609	18,1
F & M	7	3,82 (0,13)	0,67 (0,26)	-0,23 (0,12)	0,05	0,9365	14,4
F'& M'	7	4,36 (0,06)	-0,56 (0,15)	0,28 (0,06)	0,04	0,9604	23,8

Tableau X-8 : Résultats des corrélations $\delta = A + B\Sigma\sigma$ et $\delta = A + B\Sigma\sigma^C + C\Sigma\sigma^R$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses

N : nombre de points expérimentaux

R : coefficient de corrélation

F_R: test F sur le coefficient de corrélation

Opérant sur un nombre de points expérimentaux variable d'une échelle à l'autre et, ainsi que nous le verrons par la suite, avec une ou deux variables, les résultats ne peuvent être comparés qu'en utilisant des tests statistiques.

La définition du test F, ainsi que celles des autres grandeurs utilisées dans le tableau X-8 sont présentées tableau X-9.

Ecart type sur y : $\dfrac{\Sigma(y_i - y_i \text{ calculé})^2}{(N - n - 1)}$

N : nombre de points expérimentaux

n : nombre de variables

Coefficient de corrélation : $R = 1 - \dfrac{\Sigma(y_i - y_i \text{ calculé})^2}{\Sigma(y_i - y \text{ moyen})^2}$

Test F sur le coefficient de corrélation : $F_R = \dfrac{R^2(N - n - 1)}{n(1 - R^2)}$

Test F pour l'introduction d'un terme additionnel :

$$F_\chi = \frac{\chi^2(n - 1) - \chi^2(n)}{\chi^2(n) / (N - n - 1)}$$

avec $\chi^2(n) = \Sigma(y_i - y_i \text{ calculé})^2$ pour la relation à n variables

Tableau X-9 : Définitions des paramètres statistiques pour une relation

$$y = f(x_1 \ldots x_n)$$

Les tables[188] *(tableau X-10) fournissent les valeurs de F calculées, correspondant à une probabilité de 1 % ou 5 % de les observer à partir d'une population de données prises au hasard, en fonction du nombre de points N et du nombre de variables n.* F_R *teste la validité de la corrélation et* F_χ *permet de déterminer si l'addition d'un terme supplémentaire apporte une amélioration.*

Dans les deux cas, une valeur supérieure à celle des tables est indicatrice d'un résultat valable.

N	n = 1		n = 2	
	P = 5%	P = 1%	P = 5%	P = 1%
7	6,61	16,3	6,94	18,0
6	7,71	21,2	9,55	30,8
4	18,5	98,5	200	5000

Tableau X-10 : Valeurs théoriques des tests F correspondant à un niveau d'incertitude de 1 % ou 5 %, pour une population de données prises au hasard.

Les résultats obtenus appellent trois remarques :

. sur sept points, les échelles pour lesquelles nous obtenons les meilleurs résultats sont σ_m et σ_m^+ ;

. les composés à radicaux phényle sont ceux qui présentent le plus grand écart à la linéarité (figure X-3). Si l'on néglige ces complexes la corrélation est très nettement améliorée. Dans le cas de σ_m^+ le coefficient de corrélation R passe de R = 0,9087 à 0,9991. Les tests F_R montrent que cette amélioration est significative, malgré le nombre plus réduit de points. (tableau X-8). Par contre il n'y a pas de variation importante des constantes A et B de la relation linéaire :

- *sur sept points (σ_m^+) : A = 4,05 et B = 0,28*
- *sur quatre points (donc sans les composés à radicaux aromatiques) A = 4,013 et B = 0,304*

. pour toutes les échelles sauf σ_p^0 Y (qui ne tient compte que de l'effet inductif des radicaux aromatiques) les corrélations avec quatre points sont excellentes.

Ces résultats ne sont pas surprenants si on les examine à la lumière de la définition des échelles de constantes.

. Les échelles σ^n , σ_p^0 Y et σ^* caractérisent des effets électroniques de champ. Or dans les composés que nous étudions, ceux possédant des radicaux phényle peuvent être le siège d'une conjuguaison avec le cycle pseudo-aromatique du chélate.

. Par contre l'échelle de HAMMETT σ_m englobe les phénomènes de résonance, quant à σ_m^+ elle comporte une part d'attraction par résonance. Notons également que ces deux dernières échelles correspondent à la présence sur un cycle benzénique, d'un substituant en position méta par rapport au site dont la réactivité est étudiée. Ceci est assez voisin du cas des complexes β-dicétonato qui comportent un cycle pseudo-aromatique où les substituants R et R' occupent une position "méta" par rapport à l'iridium "portant la fonction" cyclooctadiène-1,5.

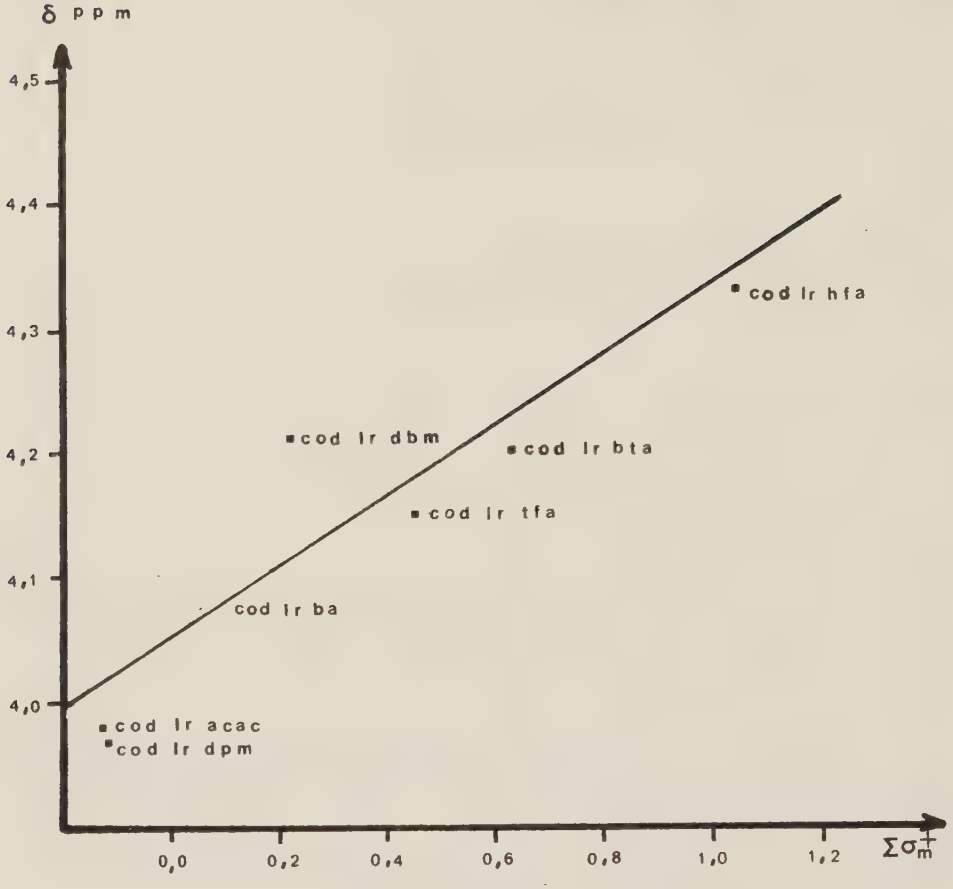


Figure X-3 : Corrélation δ ppm = (f($\Sigma\sigma^{+}_{m}$)

3 IIIB_corrélation avec les échelles séparant les effets inductifs et de résonance

Puisqu'il semble bien qu'interviennent simultanément des effets de champ et de résonance, nous avons cherché à tenir compte séparément de ces effets.

Nous utilisons alors une équation à deux variables :
$\delta = A + B\Sigma\sigma^{C} + C\Sigma\sigma^{R}$ *où* $\Sigma\sigma^{C}$ *représente la somme des constantes caractérisant le phénomène inductif pour R et R' et* $\Sigma\sigma^{R}$ *l'équivalent pour la résonance.*

Les échelles tenant compte de cette séparation sont assez peu nombreuses et toutes ne comportent pas les valeurs relatives aux radicaux R et R' qui nous intéressent.

Celles proposées par TAFT et EHRENSON (T & E)[189]*, SWAIN et LUPTON (S & L)*[190] *et DEWAR (F & M et F' & M')*[191] *sont les plus complètes.*

Les résultats ont été obtenus grâce à un programme de moindres carrés[192] *qui permet de traiter dans des conditions identiques les corrélations à une ou deux variables.*

Ils montrent (tableau X-8) une amélioration de la corrélation : les tests F_R *croissent.*

Dans le cas des échelles de SWAIN et LUPTON et F' et M' de DEWAR, les valeurs de ce test montrent que la probabilité d'obtenir les mêmes résultats à partir de données prises au hasard est inférieure à 1 % ce qui est une bonne indication de la validité de la corrélation. La valeur de l'écart type sur δ est d'ailleurs en accord avec la précision de nos mesures.

De plus le calcul des tests F_χ *comparant les résultats obtenus avec les relations à une ou deux variables, permet de vérifier que l'introduction d'une variable supplémentaire apporte une amélioration significative (tableau X-11).*

	S & L	F & M	F' & M'
σ_m	6,7	3,7	8,1
σ_p	8,3	4,9	10,1
σ_m^+	5,9	3,1	7,2
σ_p^+	15,3	9,9	18,0
σ^*	9,7	5,9	11,6

Tableau X-11 : Calcul du test F_χ pour la comparaison des corrélations à une et deux variables (sur 7 points expérimentaux)

S & L : échelle de SWAIN et LUPTON

F & M } échelles de DEWAR
F' & M' }

On remarque que cette amélioration est plus faible pour σ_m^+ *ce qui confirme bien que c'est la meilleure échelle à une variable.*

Un résultat intéressant apparaît : les coefficients des termes de champ (B) et de résonance (C) sont des signes contraires.

Bien qu'ils soient déterminés avec une mauvaise précision du fait du peu de points expérimentaux employés, cette différence de signe semble significative. Si l'on examine les contributions de R et R' à l'effet de champ et à l'effet de résonance dans les divers complexes (tableau X-12), il apparaît que le terme de résonance des groupements phényle est positif, ce qui correspond à l'influence d'un groupement attracteur d'électrons par résonance et confirme nos premières observations.

	S & L		T & E		F & M		F' & M'	
	ch.	rés.	ch.	rés.	ch.	rés.	ch.	rés.
[cod Ir hfa](I)	0,82	-0,334	0,557	-0,156	0,991	-0,515	-0,862	0,817
[cod Ir tfa](II)	0,376	-0,04	0,244	-0,018	0,415	-0,08	-0,352	0,128
[cod Ir acac](III)	-0,067	0,025	-0,068	0,12	-0,16	0,354	0,156	-0,56
[cod Ir dpm](IV)	-0,135	0,248	—	—	-0,227	0,358	0,212	-0,571
[cod Ir ba](V)	0,056	0,206	0,034	0,12	-0,013	0,273	0,14	-0,434
[cod Ir dbm](VI)	0,18	0,158	0,136	0,12	0,134	0,193	0,123	-0,308
[cod Ir bta](VII)	0,5	-0,088	0,346	-0,018	0,562	-0,138	-0,369	0,254

Tableau X-12 : Termes de champ et de résonance pour les divers complexes

S & L : échelle de SWAIN et LUPTON

T & E : échelle de TAFT-EHRENSON

F & M, F' & M' : échelles de DEWAR

Nous n'avons pas pu inclure dans ces corrélations le complexe [cod Ir tta], car nous ne disposions dans aucune échelle des cónstantes du groupement thiényl-2. La position du signal de R.M.N. indique que ce dernier se comporte, ainsi que nous pouvions nous y attendre, comme un radical phényle.

D — corrélation entre les fréquences infrarouges et les constantes de HAMMETT des radicaux R et R' du coordinat β-dicétonato

es résultats obtenus dans l'étude en résonance magnétique protonique nous ont ncités à rechercher des corrélations analogues pour d'autres propriétés phyiques.

n particulier la fréquence ν(C=C) devrait être particulièrement sensible aux ffets électroniques. Malheureusement il est difficile d'en préciser exactement la position[193,135,137], ainsi que nous l'avons déjà noté et, de plus, pparaissant en-dessous de 1500 cm^{-1}, elle est couplée avec d'autres fréuences, propres au reste du squelette organique.

ous avons préféré examiner la fréquence ν(Ir-cod) située vers 410 cm^{-1} - 420 m^{-1} et qui, d'après le raisonnement qualitatif que nous avons exposé précémment, doit également être influencée par les effets électroniques du coorinat β-dicétonato.

es variations sont faibles, ce qui nous a conduit à faire nos mesures par apport à deux bandes du spectre de l'indène liquide, utilisé comme référene externe (590,8 cm^{-1} et 381,4 cm^{-1}).

es résultats des corrélations (tableau X-13) sont moins nets. Nous n'obserons pas en particulier, de différences marquées entre les échelles incluant es effets de résonance et celles comportant exclusivement un effet de champ.

ous noterons que le signe du coefficient de Σσ est négatif ainsi qu'on deait l'attendre : si les substituants sont électroattracteurs (constante σ ositive) on a une liaison de symétrie σ proche d'une liaison simple et la onstante de force est plus faible que dans le cas où la liaison à un caracre multiple marqué.

ous avons rapporté figures X-4 et X-5 et tableau X-14 les caractéristiques es spectres entre 4000 cm^{-1} et 250 cm^{-1}.

Echelle	N	A	B	C	Ecart type sur ν	R	F_R
σ_m	7	414,9 (0,5)	-7,0 (1,2)		1,1	0,9207	27,8
σ_p	7	414,2 (0,5)	-4,9 (0,9)		1,2	0,9108	24,3
σ_m^+	7	415,3 (0,6)	-6,1 (1,2)		1,2	0,9023	21,9
σ_p^+	7	413,4 (0,6)	-3,7 (0,9)		1,5	0,8482	12,8
σ_m^n	4	415,4 (1,0)	-7,1 (2,0)		1,7	0,8975	8,3
σ_p^n	4	414,9 (0,9)	-5,8 (1,5)		1,7	0,9039	8,9
σ_p^{oY}	4	413,7 (0,9)	-9,2 (3,9)		1,3	0,7758	3,0
σ^*	7	415,7 (0,6)	-1,0 (0,2)		1,1	0,9206	27,8
S & L	7	418,3 (2,5)	-10,7 (4,7)	12,1 (10)	1,0	0,9358	14,1
T & E	6	413,8 (1,3)	-4,3 (3,3)	-4,0 (6)	0,8	0,9380	11
F & M	7	418,2 (3)	-10,5 (6,2)	3,0 (3)	1,1	0,9232	11,5
F' & M'	7	412,0 (2,3)	2,6 (6)	-2,4 (2)	1,4	0,8681	6,1

Tableau X-13 : Résultats des corrélations $\nu = A + B\Sigma\sigma$ et $\nu = A + B\Sigma\sigma^C + C\Sigma\sigma^P$

Les écarts types sur les coefficients sont indiqués entre parenthèses

N : nombre de points expérimentaux

R : coefficient de corrélation

F_R : test F sur le coefficient de corrélation

Figure X-4 : Spectres infrarouges.

I : [cod Ir hfa]
II : [cod Ir tfa]
III : [cod Ir acac]
IV : [cod Ir dpm]

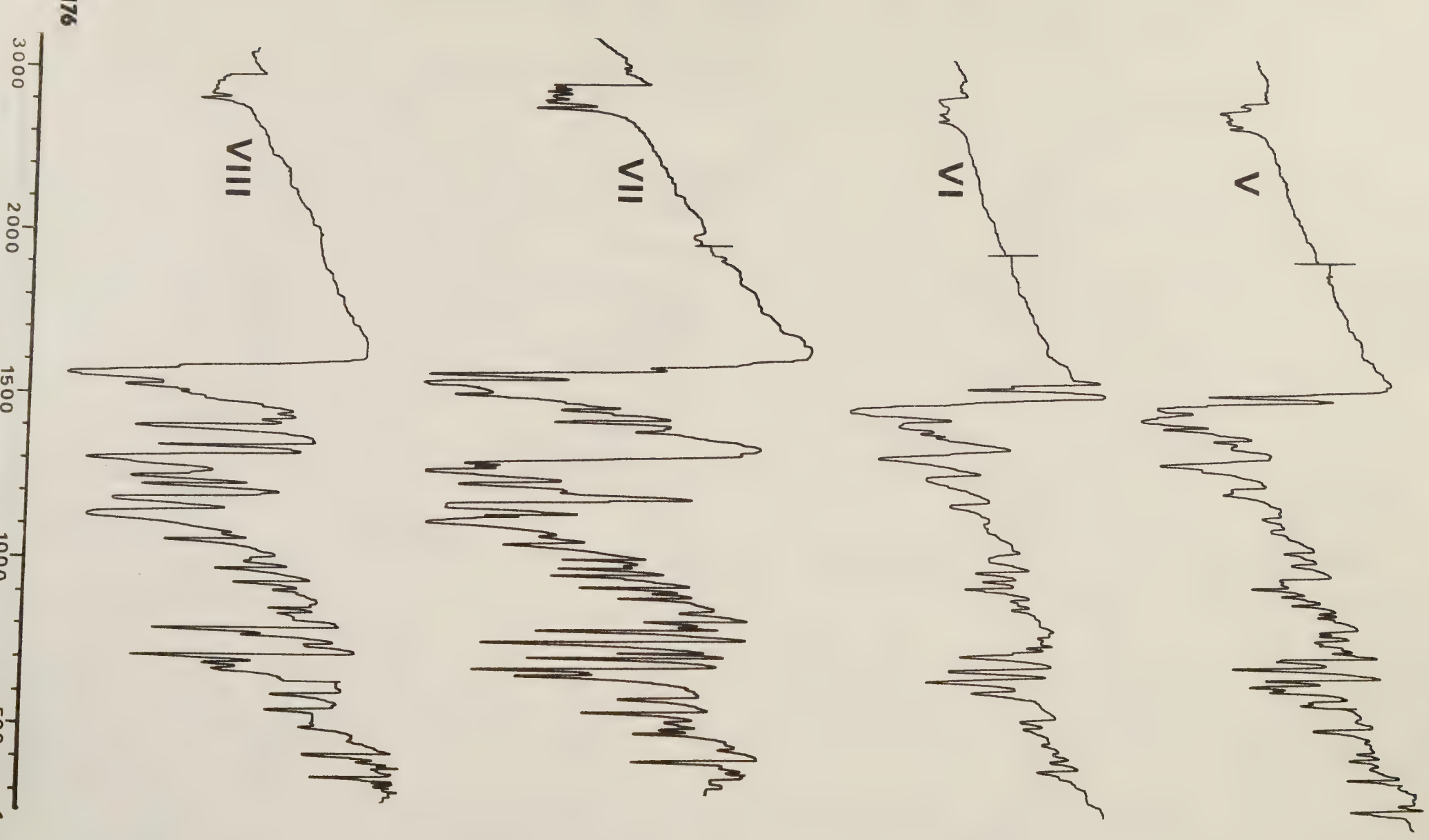


Figure X-5 : Spectres infrarouges.

V : [cod Ir ba]

VI : [cod Ir dbm]

VII : [cod Ir bta]

VIII : [cod Ir tta]

cod Ir hfa (I)	cod Ir tfa (II)	cod Ir acac (III)	cod Ir dpm (IV)	cod Ir ba (V)	cod Ir dbm (VI)	cod Ir bta (VII)	cod Ir tta (VIII)
3135 f	3125 tf	3110 tf				3130 tf	3115 tf
	3085 tf	3080 tf		3090 tf	3080 tf	3090 tf	
			3070 tf	3060 tf	3060 tf	3065 tf	3070 tf
3020 f	3000 tf	3015 tf		3025 tf	3025 tf		
	2979 f	2985 F		2980 f		2982 f	2980 f
2950 m	2960 f	2970 F	2970 F		2970 f	2965 f	2970 f
		2955 m	2940 m	2932 m	2940 f	2942 f	2938 m
2915 m	2910 f	2915 F	2905 m	2910 m	2900 f	2915 f	2908 m
2885 m	2880 m			2882 m	2880 f	2885 f	2880 m
2875 m	2870 f	2870 F	2870 m	2865 m	2860 f	2875 f	2865 m
2842 f	2835 f	2825 F	2830 f	2835 m	2835 f	2840 m	2835 m
2030 f		2625 tf					
1660 F							
1630 TF	1600 TF	1625 tf	1600 tf		1595 m	1618 m	
1592 F		1572 TF		1586 F	1585 m	1592 TF	1590 m
1555 F						1565 TF	1568 TF
1545 TF				1550 TF		1550 F	
1520 F	1520 m	1530 TF	1532 TF		1520 TF	1530 TF	1532 TF
1500 m			1500 F	1512 TF			1510 m
				1486 TF	1480 F	1485 m	1492 m
1465 F	1470 f	1470 m			1470 F	1475 m	
1442 m	1438 m	1448 F	1450 m	1450 F	1450 m	1448 m	1445 m
		1425 F		1430 m	1436 m	1420 m	1427 m
		1382 TF	1376 m	1375 TF	1372 F		1403 F
	1353 m	1355 TF	1351 m	1357 F		1358 f	1346 F
1340 F	1320 m	1320 F	1320 f			1318 TF	
	1300 TF			1300 m	1310 m	1308 TF	1303 TF
	1292 TF	1295 m	1290 tf	1287 m		1292 TF	1260 m
1253 TF		1272 TF	1243 f			1252 TF	1250 F
		1228 m		1230 m	1225 m	1230 m	1225 F
	1222 F	1222 m	1220 m	1215 m			
1200 TF	1202 m	1205 m	1200 f			1205 m	1200 m
	1180 F	1196 m	1180 f	1175 m	1170 f	1185 TF	1180 TF
	1167 m	1165 m	1165 f			1158 F	
1142 TF	1135 TF	1152 m	1138 m		1150 f	1135 TF	1130 TF
1090 m				1109 m		1095 m	
		1070 m	1070 tf	1072 m	1065 f	1070 m	1075 m
					1055 f		1058 F
	1018 f	1019 m	1020 tf	1028 m	1022 f	1025 m	
				1017 m		1010 m	
	1000 f			1000 m			1002 m
	995 m	998 F	998 f		995 f	998 m	993 m
	978 m			978 m		975 m	
977 m	973 m	970 F	972 m		972 m		972 m
				950 m	965 f	968 m	
940 f	936 tf	935 m			936 f	940 m	
				925 f	925 tf	925 f	930 m
910 f	910 f	908 m	910 f	913 f	909 f	908 m	908 m
897 f				905 f			895 f
872 f	862 f	862 m	872 f	868 f	860 tf	865 f	865 f
852 f				858 f			858 m
		835 f		839 f	835 f	835 m	842 f
830 m	823 f	825 F	825 tf	828 f	825 f	822 f	822 f
810 m	800 tf	809 f		805 f	810 f	805 m	805 tf
790 F			796 f		795 f		792 F
	778 m	780 m	780 tf	780 m	780 m		
755 f	773 m	760 TF	765 tf	765 tf	768 m	770 F	773 m
740 m				752 m		740 m	748 f
							742 f
722 f			700 tf	718 m	722 m	722 m	710 TF
	695 tf	688 m		699 m	691 m		689 m
				690 m		685 F	
685 F				682 m		675 m	671 m
677 F				652 m	656 m	668 m	
	635 f	629 m	640 f	644 m		600 m	597 m
600 m	595 f	605 tf		598 tf			
575 m				568 f	570 f		
			536 tf		546 f	557 m	549 m
527 m	530 tf	535 m	528 tf	532 tf		530 f	
		515 m		518 tf			
	507 tf		502 tf			506 f	509 f
	491 tf	498 m	486 tf	499 tf	500 tf	495 m	496 f
480 f				478 f	470 tf		
	428 tf	452 F		452 tf	446 tf	450 f	458 f
409 f	413 tf	415 m	418 tf	415 f	413 tf	410 f	412 f
				395 tf		395 tf	
342 tf				340 f			345 f
				322 m			

TABLEAU X-14 : *Nombres d'ondes et intensités des bandes des spectres infrarouges des complexes* [*cod Ir β-dicet*]

TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible

E conclusions

En conclusion nous pouvons dire que du fait de leur grande variété, les coordinats β-dicétonato permettent de modifier dans une notable mesure la densité électronique sur l'atome central.

Ceci a conduit à de nombreuses études essentiellement qualitatives sur les acétylacétonates[194,195] ou sur les carbonyles acétylacétonates[181] ainsi que sur les β-dicétones elles-mêmes[196], pour ne citer que quelques exemples.

Il ressort de l'étude quantitative que nous avons entreprise que les complexes β-dicétonato (η-cyclooctadiène-1,5)iridium(I) présentent un système électronique très sensible aux effets polaires et que ceux ci sont facilement transmis par l'atome central d'iridium.

L'utilisation de constantes de HAMMETT permet d'obtenir une relation directe entre les propriétés électroniques des radicaux R et R' et les propriétés physiques, en particulier celles caractérisant la partie oléfinique.

On met ainsi en évidence le rôle spécial joué par les radicaux aromatiques qui interviennent comme attracteurs d'électrons.

Ceci pose le problème de la conjuguaison avec le cycle pseudo-aromatique du chélate et de la coplanéarité de la molécule de coordinat β-dicétonato.

BURDETT et ROGERS[197], étudiant la tautomérie céto-énolique des β-dicétones trouvent également un effet attracteur des radicaux phényle, dans le dibenzoylméthane, la benzoylacétone et la thénoyltrifluoroacétone. Mais ils rejettent toute hypothèse de résonance du fait des contraintes stériques entre les groupements phényle et l'atome d'hydrogène γ du cycle du chélate (Figure X-6).

Bien que les données cristallographiques précises sur les chélates de β-dicétones à radicaux aromatiques soient rares, nous avons relevé[198] que pour le complexe $[Cu(dbm)_2]$ les groupements phényle font un angle faible (9,3° et 4,6°) avec le plan de la molécule.

Bien que la conjuguaison n'ait pas pu être prouvée par des modifications de longueurs de liaisons, elle reste envisageable.

Dans notre cas la séparation des effets de champ et de résonance semble indiquer l'existence d'une attraction des électrons par résonance. L'obtention de données cristallographiques précises sur les composés que nous avons étudiés serait nécessaire pour résoudre ce problème.

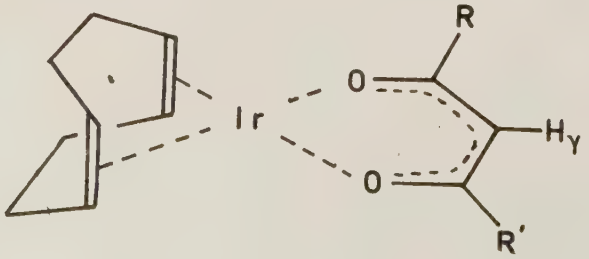


Figure X-6 : Structure postulée pour les complexes [cod Ir β-dicet]

CHAPITRE 11

conclusion

Nous allons essayer d'utiliser les résultats que nous avons exposé précédemment pour améliorer notre connaissance de la liaison iridium - cyclooctadiène – 1,5 et, par voie de conséquence, de la liaison métal - oléfine.

Considérons tout d'abord la famille des complexes [cod Ir β-dicet] pour laquelle nous avons montré qu'il existait une relation entre les propriétés physiques et les caractéristiques électroniques des coordinats.

Pour ce faire examinons les propriétés de symétrie des orbitales intervenant dans l'établissement des liaisons chimiques.

Dans un but de simplification, nous poserons que la symétrie des complexes [cod Ir β-dicet] correspond au groupe ponctuel C_{2v}, donc nous ne tiendrons pas compte de la dissymétrie du coordinat β-dicétonato lorsque R et R' sont différents.

La figure XI-1 indique le choix des axes de référence.

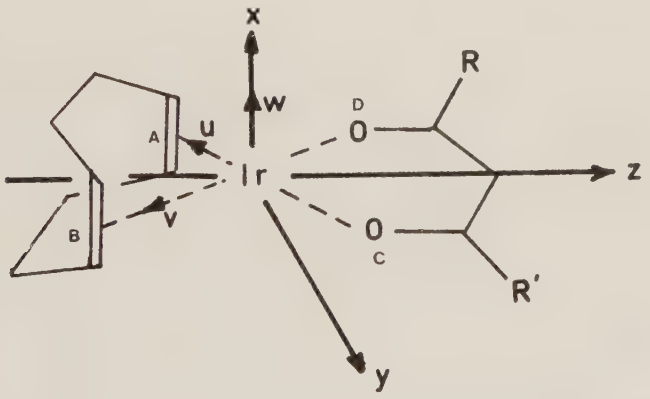


Figure XI-1 Axes de référence pour les complexes [cod Ir β-dicet]

Nous utiliserons un second trièdre de référence (u,v,w) centré sur l'iridium pour décrire les orbitales du métal.

Les méthodes classiques de la théorie des groupes [199] nous permettent de déterminer les représentations irréductibles du groupe C_{2v} que sous-tendent les orbitales atomiques de l'iridium (tableau XI-1).

A_1	: d_{w^2} , d_{uv} , s , $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_u + p_v)$
A_2	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{uw} - d_{vw})$
B_1	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{uw} + d_{vw})$, p_w
B_2	: $d_{u^2-v^2}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_u - p_v)$

Tableau XI-1 : Représentations irréductibles de C_{2v} correspondant aux orbitales de groupe de l'iridium.

Nous sommes amené à utiliser des orbitales de groupe du fait de la non identité des référentiels (x,y,z) et (u,v,w).

La même méthode conduit pour les coordinats aux résultats présentés tableau XI-2.

A_1	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_A + \pi_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_C + \sigma_D)$
A_2	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi^*_A - \pi^*_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_C - p_D)$
B_1	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi^*_A + \pi^*_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_C + p_D)$
B_2	: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_A - \pi_B)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_C - \sigma_D)$

Tableau XI-2 : Représentations irréductibles de C_{2v} correspondant aux orbitales de groupe des coordinats

π_A : orbitale π de la double liaison A

π^*_A : orbitale π^* de la double liaison A

σ_C : orbitale de liaison σ Ir-O$_C$

p_C : orbitale non liante de l'atome d'oxygène C du coordinatβ - dicet

Nous avons considéré que, dans le coordinat β -dicétonato, l'atome d'oxygène était hybridé sp^2 et nous avons appelé σ_C et σ_D les orbitales de symétrie σ assurant la liaison avec l'iridium et p_C et p_D les orbitales p de l'oxygène non utilisées dans la liaison.

Sachant que ne pourront se combiner pour former une orbitale moléculaire que les orbitales du métal et des coordinats de même symétrie nous pouvons déduire de ces résultats quelles sont les composantes des orbitales moléculaires assurant les liaisons.

Nous retrouvons bien que les liaisons de symétrie σ par rapport au plan moyen de la molécule correspondent aux représentations A_1 et B_2 (Figure XI-2). Bien qu'elles aient les bonnes propriétés de symétrie, il est clair que les orbitales d_{w^2} et d_{uv} (A_1) de l'iridium ne conduiront pas à un bon recouvrement avec les orbitales des coordinats, du fait de leur nature intrinsèque. La formation du squelette σ mettra donc principalement en jeu les orbitales $d_{u^2-v^2}$ (B_2), $s(A_1)$ p_u et p_v $(A_1 + B_2)$ de l'iridium, en accord avec l'hypothèse d'une hybridation dsp^2 dans le modèle de DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13].

Plus intéressante est l'étude des liaisons de symétrie π $(A_2 + B_1)$. Il est facile de concevoir les orbitales moléculaires liantes correspondantes qui sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Elles mettent en jeu les orbitales p des atomes d'oxygène du coordinat β- dicétonato (Figure XI-3).

Il existe donc dans ces molécules une grande analogie avec les molécules organiques aromatiques du fait de la présence d'une densité électronique délocalisée de part et d'autre de la molécule. Les influences électroniques des groupements R et R' situés en méta de l'iridium se traduiront donc par une déformation du nuage électronique délocalisé , plutôt que par des variations de densité électronique dans le squelette σ (effets mésomères plutôt qu'effets inductifs). Ces effets électroniques seront donc particulièrement ressentis par les orbitales π^*, antiliantes, du cyclooctadiène - 1,5 et par conséquent ils affecteront principalement la retrocoordination .

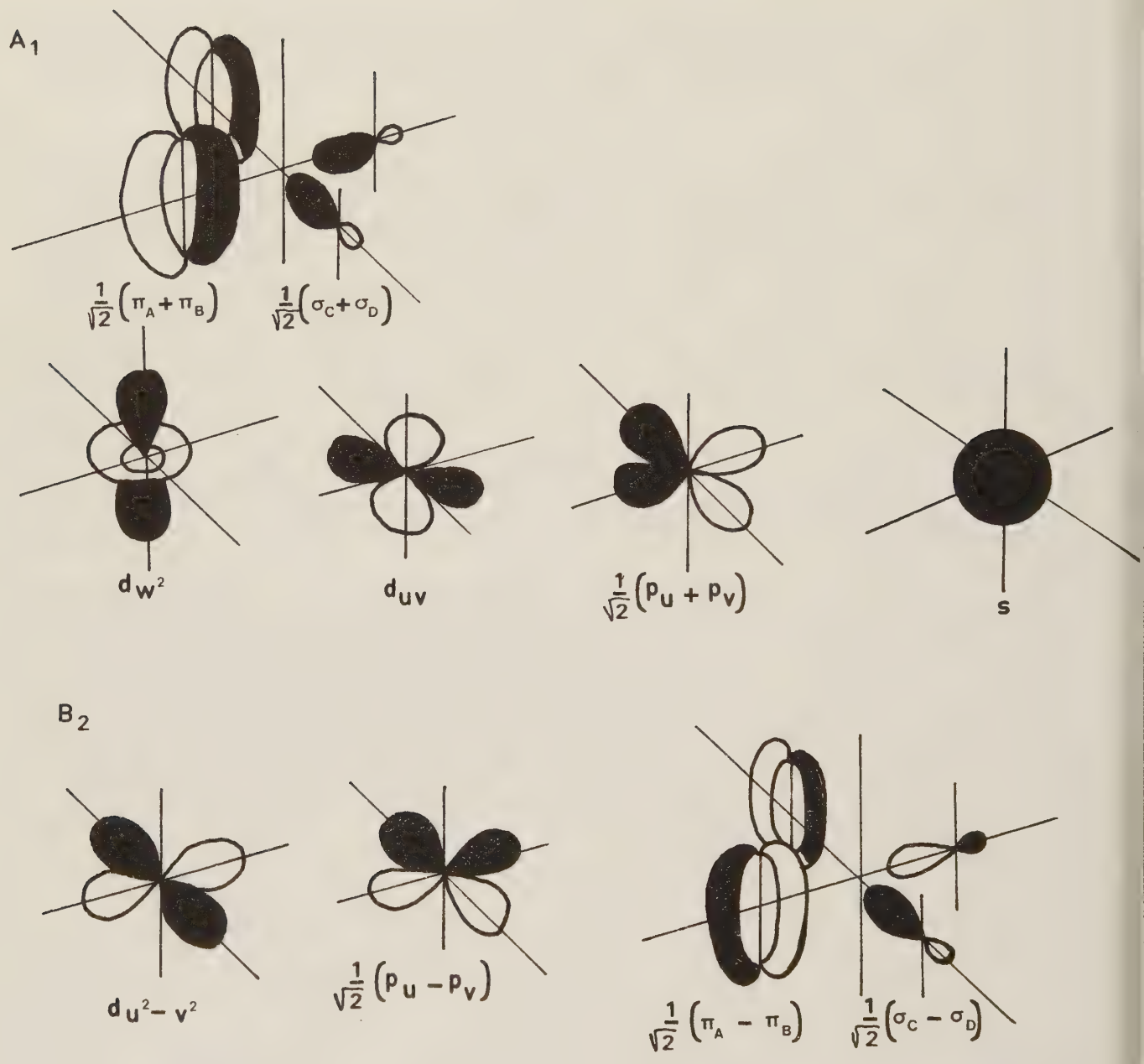


Figure XI-2 : Orbitales de type σ correspondant aux diverses représentations de C_{2v}. Les lobes noirs correspondent aux régions où la partie angulaire de la fonction d'onde est positive.

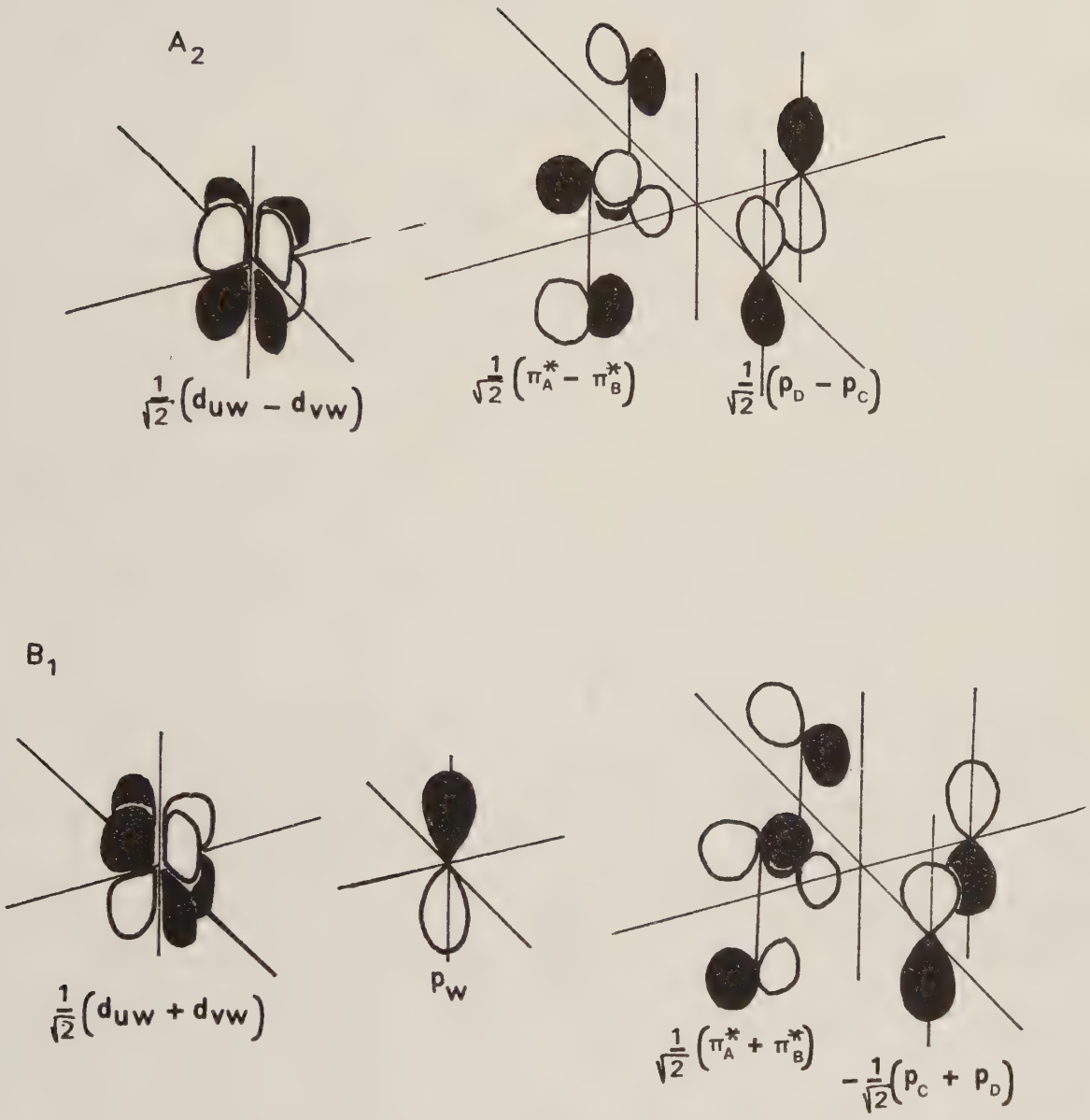


Figure XI-3 : Orbitales de type π correspondant aux diverses représentations de C_{2v}. Les lobes noirs correspondent aux régions où la partie angulaire de la fonction d'onde est positive.

Le raisonnement qualificatif que nous avions présenté pour expliquer les variations observées dans les spectres R.M.N. des complexes [cod Ir β-dicet] reçoit ainsi une justification.

Dans le cas où les radicaux R et R' sont aromatiques le système électronique pourra être fortement délocalisé. Il est logique de penser que les électrons de l'iridium et du coordinat β-dicétonato vont alors être moins disponibles au niveau des orbitales π^* du cyclooctadiène-1,5. Il s'en suit que les radicaux aromatiques présenteront un effet analogue à celui d'un groupe attracteur. Nous obtenons ainsi une explication de nos observations.

Nous pouvons considérer de la même façon le complexe $[(\text{cod Ir Cl})_2]$ ou d'une manière plus générale $[(\text{cod Ir X})_2]$, X pouvant être OR.

La symétrie de ce dimère correspond au groupe D_{2h}. La figure XI-4 présente les systèmes d'axes que nous avons choisi. Là encore nous sommes conduit à utiliser des référentiels secondaires.

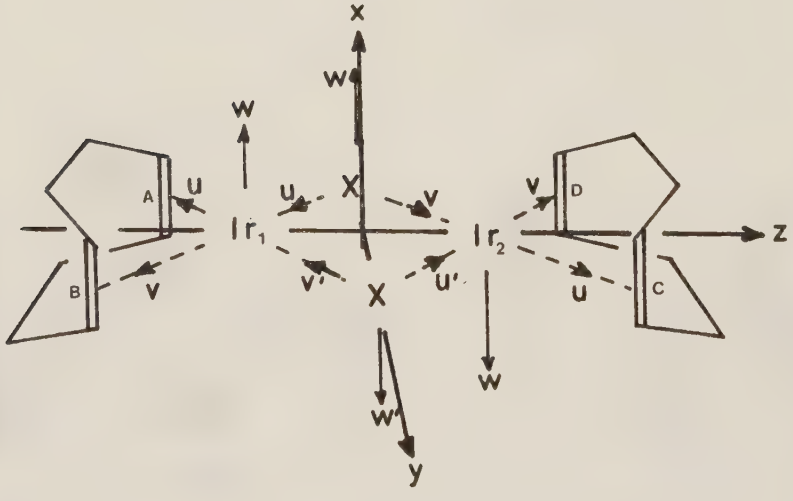


Figure XI-4 : Axes de référence pour les complexes $[(\text{cod Ir X})_2]$

Nous classons les orbitales des atomes d'iridium en fonction de leurs propriétés de symétrie (tableau XI-3) :

A_g : $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{w1}{}^2 + d_{w2}{}^2)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{uv1} + d_{uv2})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_2)$, $\frac{1}{2}(p_{u1} + p_{v1} + p_{u2} + p_{v2})$

B_{1g} : $\frac{1}{2}(d_{uw1} - d_{vw1} + d_{uw2} - d_{vw2})$

B_{2g} : $\frac{1}{2}(d_{uw1} + d_{vw1} + d_{uw2} + d_{vw2})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{w1} + p_{w2})$

B_{3g} : $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{u^2-v^2 1} + d_{u^2-v^2 2})$, $\frac{1}{2}(p_{u1} - p_{v1} + p_{u2} - p_{v2})$

A_u : $\frac{1}{2}(d_{uw1} - d_{vw1} - d_{uw2} + d_{vw2})$

B_{1u} : $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{w^2 1} - d_{w^2 2})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{uv1} - d_{uv2})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_2)$, $\frac{1}{2}(p_{u1} + p_{v1} - p_{u2} - p_{v2})$

B_{2u} : $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_{u^2-v^2 1} - d_{u^2-v^2 2})$, $\frac{1}{2}(p_{u1} - p_{v1} - p_{u2} + p_{v2})$

B_{3u} : $\frac{1}{2}(d_{uw1} + d_{vw1} - d_{uw2} - d_{vw2})$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{w1} - p_{w2})$

Tableau XI-3 : Représentations irréductibles correspondant aux orbitales de groupe des atomes d'iridium 1 et 2

Le même traitement nous conduit, pour les orbitales de groupe des coordinats, aux résultats présentés tableau XI-4 :

A_g : $\frac{1}{2}(\pi_A + \pi_B + \pi_C + \pi_D)$, $\frac{1}{2}(P_u + P_v + P_{u'} + P_{v'})$

B_{1g} : $\frac{1}{2}(\pi_A^* - \pi_B^* + \pi_C^* - \pi_D^*)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(P_w + P_{w'})$

B_{2g} : $\frac{1}{2}(\pi_A^* + \pi_B^* + \pi_C^* + \pi_D^*)$

B_{3g} : $\frac{1}{2}(\pi_A - \pi_B + \pi_C - \pi_D)$, $\frac{1}{2}(P_u - P_v + P_{u'} - P_{v'})$

A_u : $\frac{1}{2}(\pi_A^* - \pi_B^* - \pi_C^* + \pi_D^*)$

B_{1u} : $\frac{1}{2}(\pi_A + \pi_B - \pi_C - \pi_D)$, $\frac{1}{2}(P_u - P_v - P_{u'} + P_{v'})$

B_{2u} : $\frac{1}{2}(\pi_A - \pi_B - \pi_C + \pi_D)$, $\frac{1}{2}(P_u + P_v - P_{u'} - P_{v'})$

B_{3u} : $\frac{1}{2}(\pi_A^* + \pi_B^* - \pi_C^* - \pi_D^*)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(P_w - P_{w'})$

Tableau XI-4 : Représentations irréductibles du groupe $D_{2\,h}$ correspondant aux orbitales de groupe des coordinats.

Notons que dans tous les cas il est nécessaire de faire appel à des orbitales de groupe car nous avons affaire à un dimère.

Les liaisons de symétrie σ correspondent aux représentations A_g, B_{3g}, B_{1u}, et B_{2u}, les liaisons de symétrie π aux représentations B_{1g}, B_{2g}, A_u et B_{3u}. Les combinaisons des orbitales mises en jeu sont présentées figure XI-5.

Les combinaisons linéaires issues des orbitales d_{z^2} et d_{uv} n'interviennent que dans les liaisons σ et leur examen (figure XI-5) révèle qu'elles ne conduiront pas à un recouvrement. Nous les considérerons donc comme non liantes.

Comme dans les complexes [cod Ir β-dicet] on peut considérer que le squelette σ met en jeu les orbitales $d_{u^2-v^2}$, s, p_u et p_v de l'iridium et les liaisons π font intervenir d_{uw}, d_{vw}, et p_w.

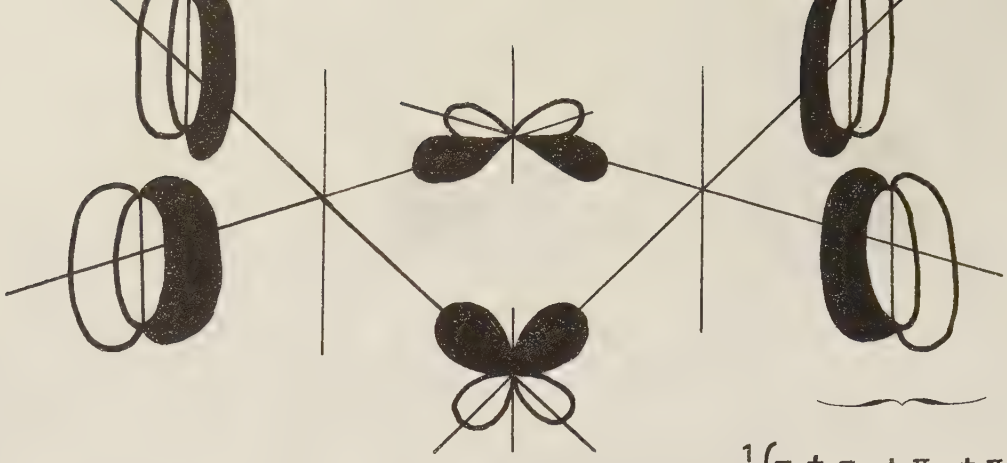
Ce résultat est là aussi en accord avec le modèle de DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13]

Dans le cas des complexes $[(\text{cod Ir Cl})_2]$ aussi bien que $[(\text{cod Ir OR})_2]$ les électrons qui interviennent dans les liaisons π sont ceux de la paire libre du chlore et de l'oxygène. Si nous admettons, comme dans le cas des complexes [cod Ir β-dicet] que les modifications les plus importantes de la double liaison sont dues à la rétrocoordination, nous pouvons comprendre que dans le cas de la famille des complexes $[(\text{cod Ir OR})_2]$ les effets électroniques des radicaux R qui ne peuvent agir que par effet inductif, donc sur le squelette σ, seront faibles. C'est ce que nous avons observé en R.M.N. en particulier, le signal des protons $\geqslant$C-H ne varie pas d'un composé à l'autre.

Que pouvons nous déduire de ces considérations de symétrie des orbitales mises en jeu dans l'établissement des liaisons sur la nature de la liaison iridium - cyclooctadiène - 1,5 et, par extension, de la liaison métal - oléfine ?

Nos observations nous permettent de conclure, comme BADDLEY[49], que la rétrocoordination est le phénomène qui domine la nature de la liaison iridium - cyclooctadiène - 1,5 et par extension la liaison iridium-oléfine. Par suite, si l'on garde l'oléfine et si l'on fait varier les coordinats nous devons nous attendre a des effets plus importants lorsque ceux-ci, par suite de l'existence d'orbitales de symétrie π, rendront possible la formation d'un système délocalisé sur l'ensemble de la molécule.

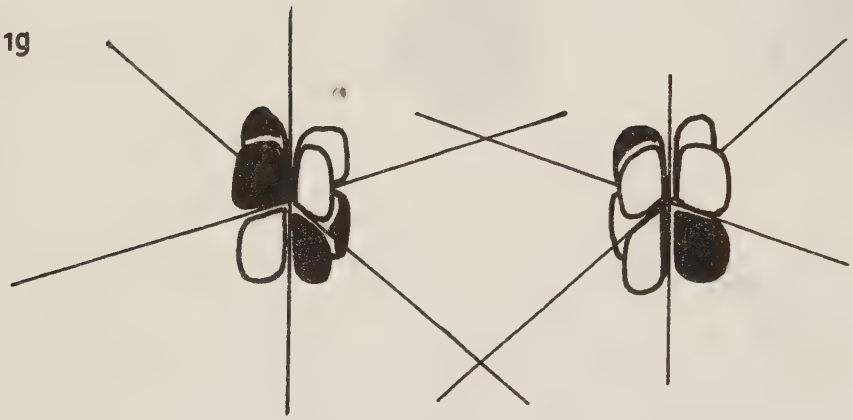
Figure XI-5 : Combinaisons des orbitales correspondant aux diverses représentations de D_{2h}
Les lobes noirs correspondant aux régions où la partie angulaire de la fonction d'onde est positive



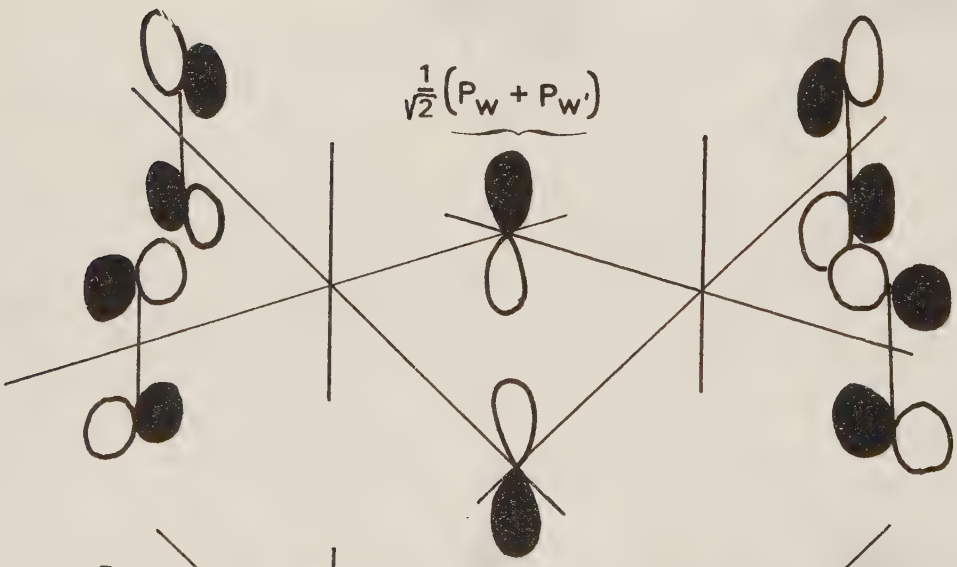
$\frac{1}{2}\left(P_{u_1} + P_{v_1} + P_{u_2} + P_{v_2}\right)$

$\frac{1}{2}\left(\pi_A + \pi_B + \pi_C + \pi_D\right)$

B_{1g}



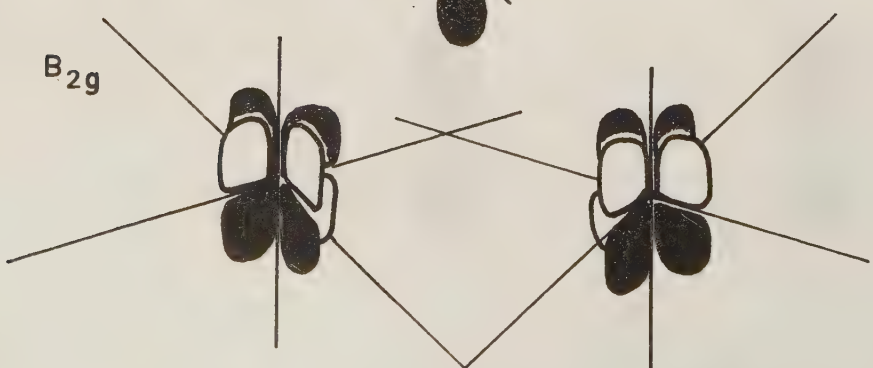
$\frac{1}{2}\left(d_{uw_1} - d_{vw_1} + d_{uw_2} - d_{vw_2}\right)$



$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(P_W + P_{W'}\right)$

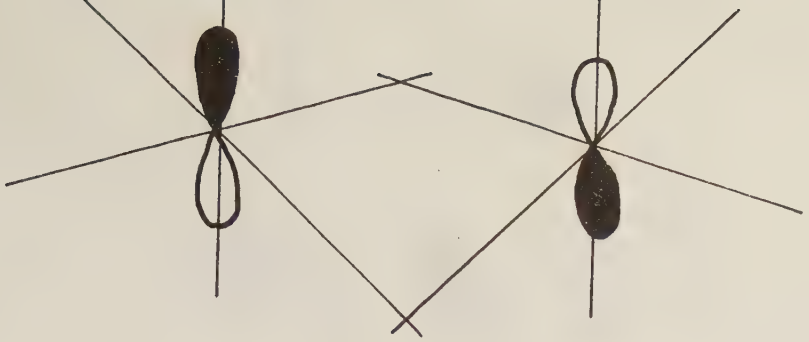
$\frac{1}{2}\left(\pi_A^* - \pi_B^* + \pi_C^* - \pi_D^*\right)$

B_{2g}



$\frac{1}{2}\left(d_{uw_1} + d_{vw_1} + d_{uw_2} + d_{vw_2}\right)$

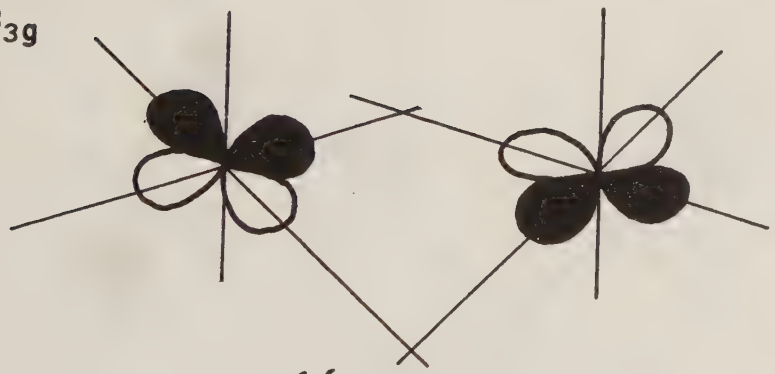
Figure XI-5 (suite)



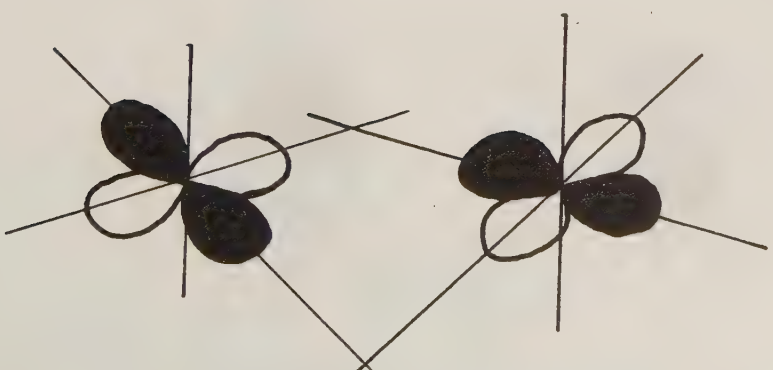
$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(p_{w_1} + p_{w_2}\right)$$

$$\frac{1}{2}\left(\pi^*_A + \pi^*_B + \pi^*_C + \pi^*_D\right)$$

B_{3g}

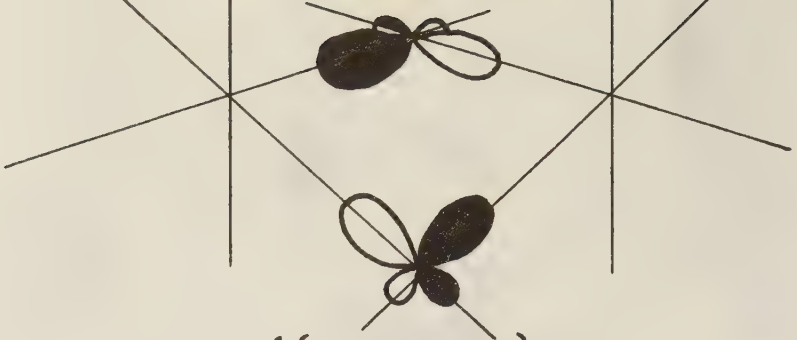


$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(d_{u^2-v^2_1} + d_{u^2-v^2_2}\right)$$

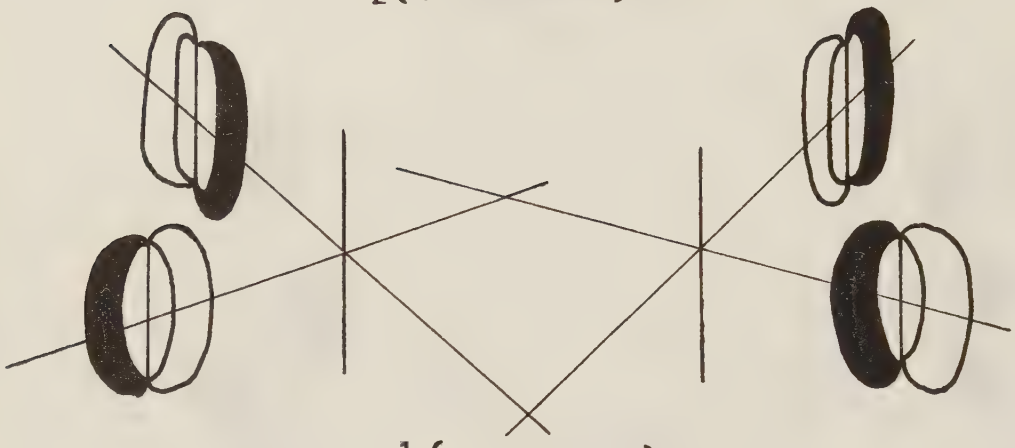


$$\frac{1}{2}\left(p_{u_1} - p_{v_1} + p_{u_2} - p_{v_2}\right)$$

Figure XI-5 (suite)

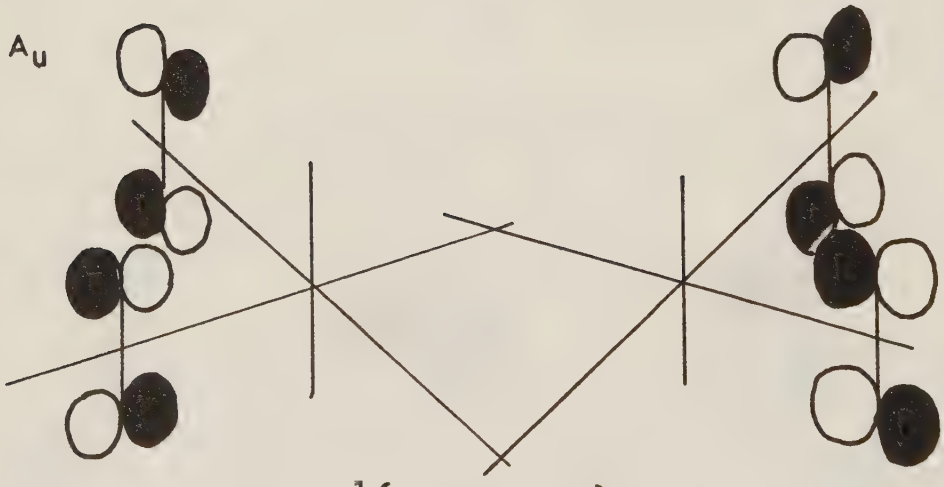


$\frac{1}{2}(P_u - P_v + P_{u'} - P_{v'})$

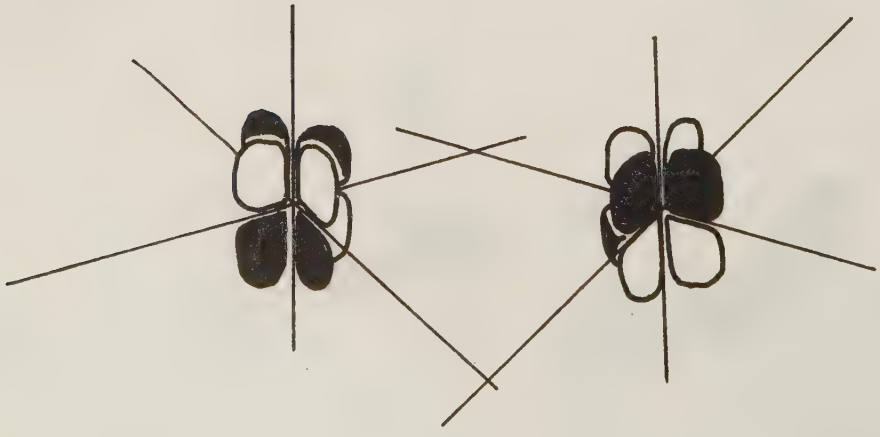


$\frac{1}{2}(\pi_A - \pi_B + \pi_C - \pi_D)$

A_u



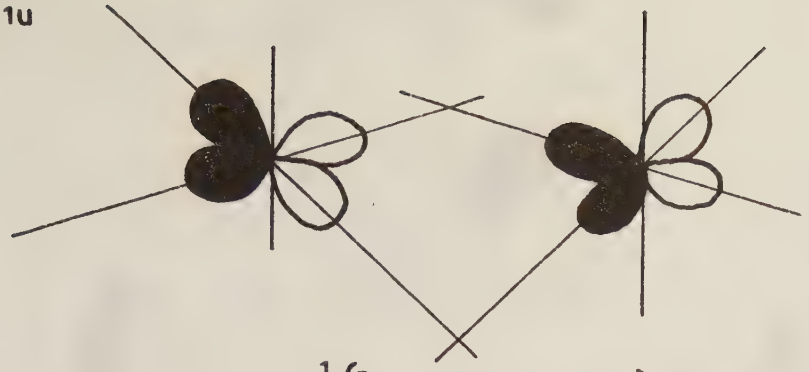
$\frac{1}{2}(\pi_A - \pi_B - \pi_C + \pi_D)$



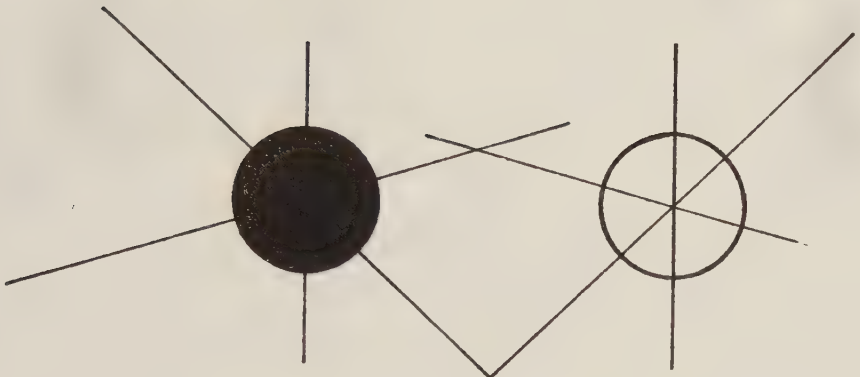
$\frac{1}{2}(d_{uw_1} - d_{vw_1} - d_{uw_2} + d_{vw_2})$

Figure XI-5 (suite)

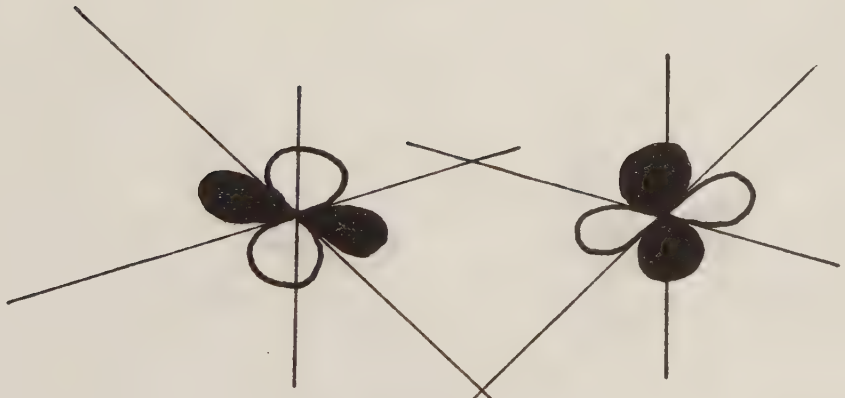
B_{1u}



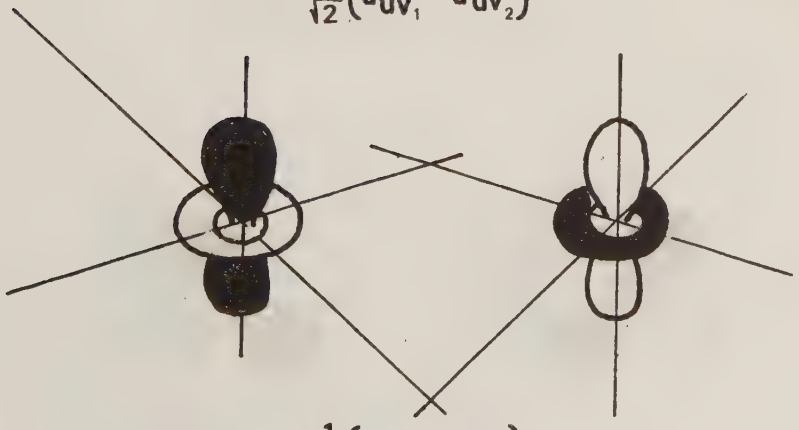
$$\frac{1}{2}\left(p_{u_1} + p_{v_1} + p_{u_2} + p_{v_2}\right)$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(s_1 - s_2\right)$$



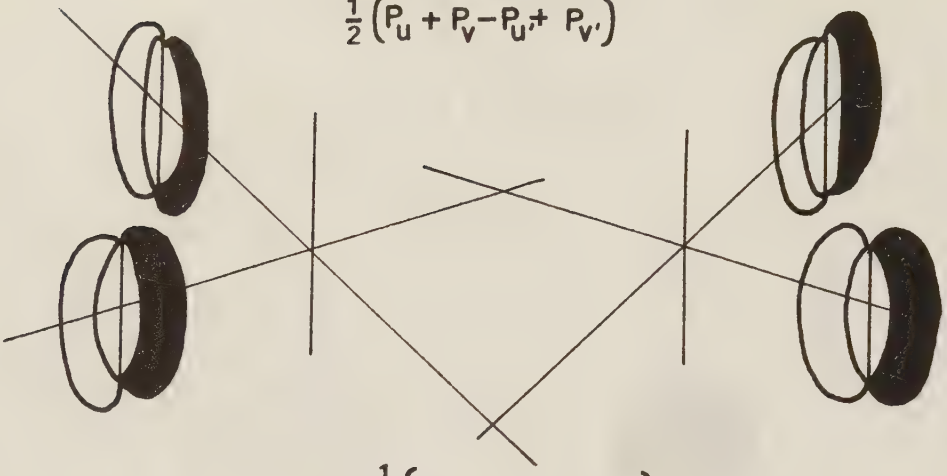
$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{uv_1} - d_{uv_2}\right)$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(d_{w_1^2} - d_{w_2^2}\right)$$

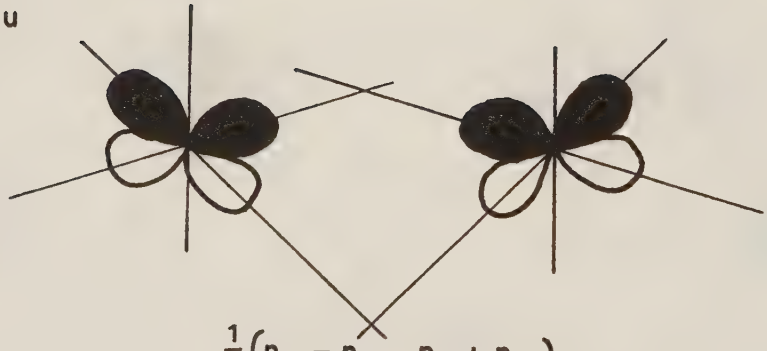
Figure XI-5 (suite)

$\frac{1}{2}\left(P_u + P_v - P_{u'} + P_{v'}\right)$

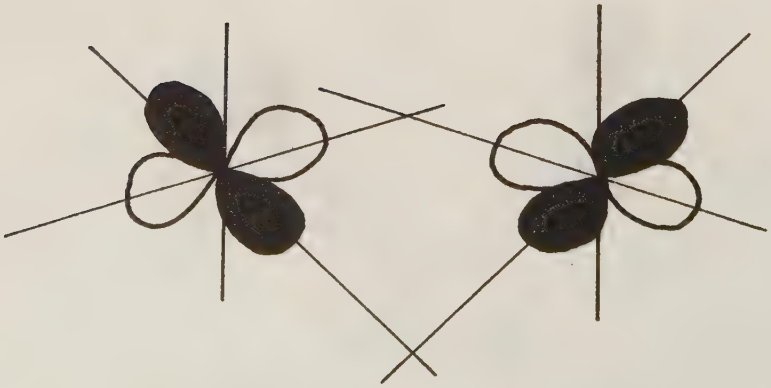


$\frac{1}{2}\left(\pi_A + \pi_B - \pi_C - \pi_D\right)$

B_{2u}

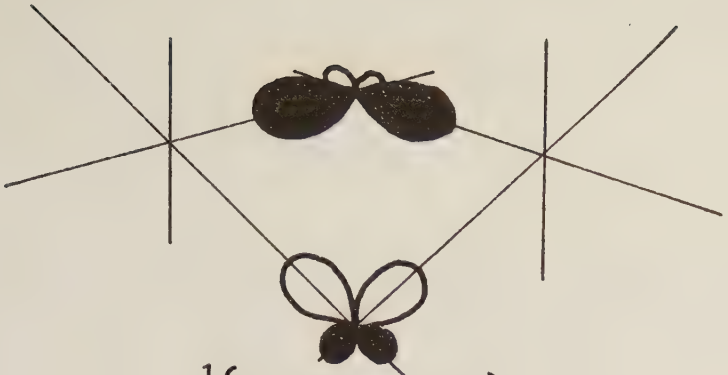


$\frac{1}{2}\left(p_{u_1} - p_{v_1} - p_{u_2} + p_{v_2}\right)$

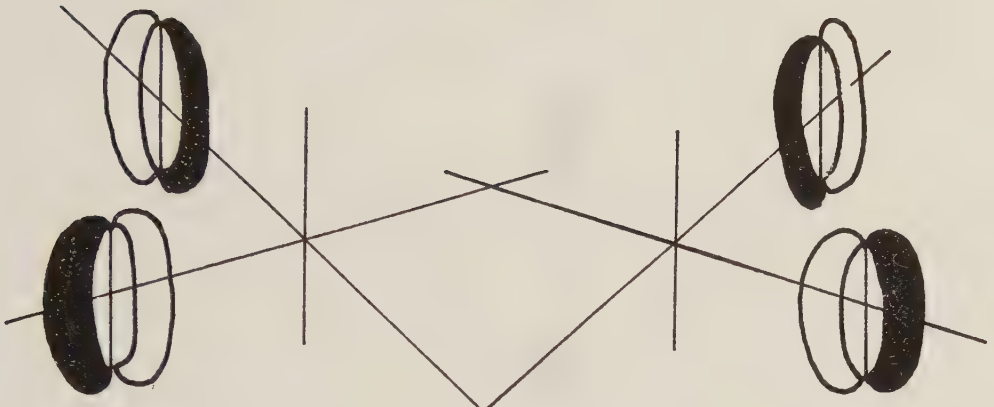


$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(d_{u^2-v_1^2} - d_{u^2-v_2^2}\right)$

Figure XI-5 (suite)

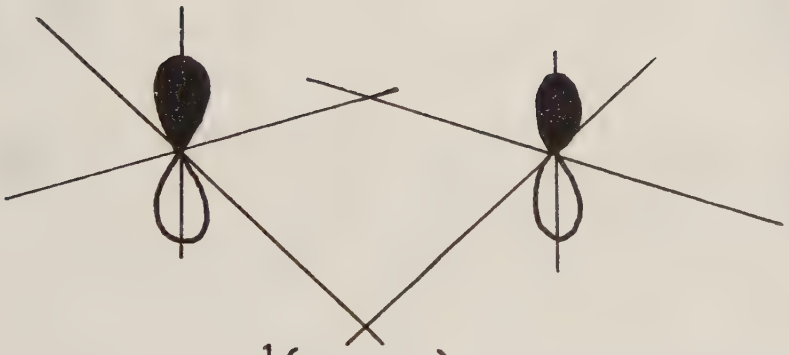


$$\frac{1}{2}\left(P_u - P_v - P_{u'} - P_{v'}\right)$$

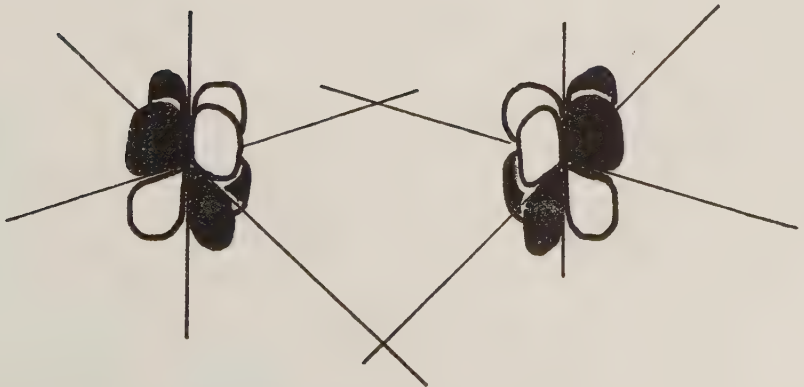


$$\frac{1}{2}\left(\pi_A - \pi_B - \pi_C + \pi_D\right)$$

B_{3u}



$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(p_{w_1} - p_{w_2}\right)$$



$$\frac{1}{2}\left(d_{uw_1} + d_{vw_1} - d_{uw_2} - d_{vw_2}\right)$$

Figure XI.5.(suite)

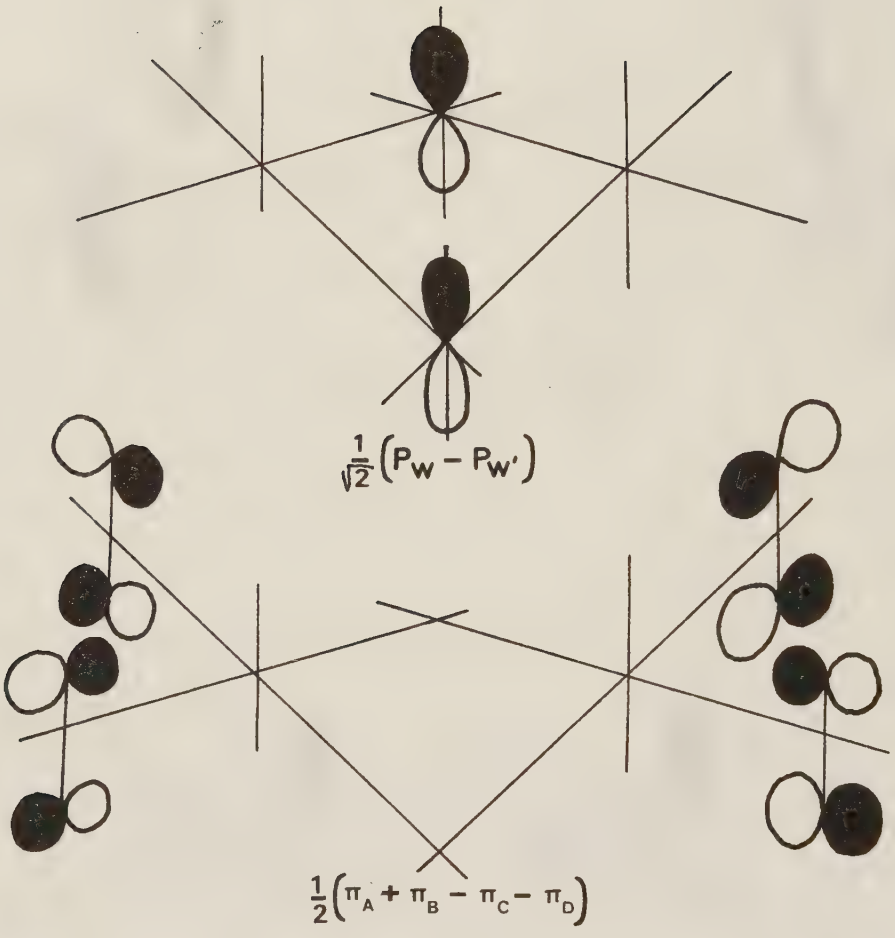


Figure XI-5 (suite)

Si des effets électroniques dus aux coordinats peuvent alors perturber ce nuage électronique, ils seront ressentis très fortement par le cyclooctadiène - 1,5, ainsi que nous l'avons observé dans la famille des complexes [cod Ir β-dicet].

Il sera intéressant alors d'étudier les complexes du type [cod Ir L X] (X coordinat anionique, L coordinat neutre), malgré leur symétrie peu élevée : C_s. Nous aurons alors une partition des orbitales en deux catégories correspondant aux liaisons de type σ et de type π (tableau XI-5).

A' (type σ) :	(d_{z^2} , d_{xy}) non liantes
	$d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y
	η_A , η_B , σ_X , σ_L
A" (type π) :	d_{xz} , d_{yz} , p_z
	p_X , p_L , π^*_A , π^*_B

Tableau XI-5 : Orbitales correspondant aux représentations de C_s

En jouant sur le coordinat L et en particulier sur ses orbitales p_L nous devons observer des variations sur la rétrocoordination.

Pour ces études, à la lumière de nos résultats, il semble que la méthode expérimentale de choix reste la R.M.N. L'idéal serait d'obtenir les spectres de R.M.N. du ^{13}C dans ces complexes mais la résonance magnétique protonique des atomes d'hydrogène oléfiniques, d'une mise en oeuvre plus simple, permettra déjà une approche valable de ce sujet.

Dans tous les raisonnements basés sur la symétrie que nous venons de présenter, nous avons considéré que les orbitales issues de d_{z^2} et de d_{xy} du métal étaient non liantes, bien qu'aucun empêchement dû à la symétrie n'intervienne. Nous avons d'autre part négligé les contraintes stériques imposées par le squelette du cyclooctadiène - 1,5. Examinons (figure XI-6) la disposition des orbitales π et π^* de ce diène dans le plan xy ou uv.

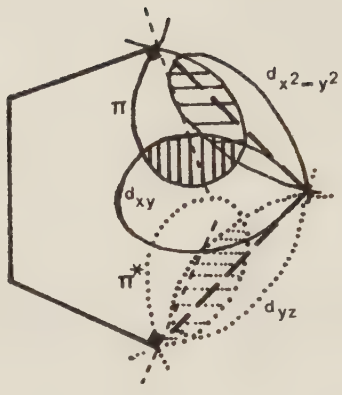


Figure XI-6 : Disposition des orbitales dans le plan (xy) ou (uv)

Nous voyons nettement qu'elles ne peuvent être dirigées vers le métal. Nous devrions donc avoir un recouvrement plus faible, donc une stabilité moindre, qu'avec les composés monooléfiniques.

Mais nous pouvons peut être justifier la stabilité observée en considérant qu'il peut y avoir un recouvrement partiel des orbitales π avec l'orbitale d_{xy} qui consolide le squelette σ

Nous terminerons cet examen de la liaison métal - oléfine en notant que l'existence de deux composantes σ et π, si elle permet d'en expliquer les propriétés, empêche d'en donner une définition simple en termes de liens de valence. Tout symbolisme représentatif classique sera donc abusif ou incomplet à partir du moment ou il prétendra servir de support à un raisonnement. Une meilleure approche de la définition de cette liaison fera appel à une description en termes topologiques [200]. Il reste cependant que la composante de rétrocoordination semble, tout au moins dans le cas de l'iridium, primordiale pour expliquer les propriétés des complexes.

Nous ne pouvons pas conclure ce travail sans faire mention des différences importantes de comportement chimique entre complexes analogues du rhodium et de l'iridium.

Nous avons déjà noté la différence de réactivité entre les complexes $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ et $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ vis à vis du chlorure d'hydrogène, de l'acide acétique, de l'alcool allylique et de l'éther diallylique.

Elle est peut-être plus significative dans le cas de l'action de l'oxyde de carbone.

S'il est possible de préparer le composé $[(cod\ Rh\ Cl)_2]$ par action du cyclooctadiène-1,5 sur $[((CO)_2\ Rh\ Cl)_2]$[40] nous avons constaté que dans le cas de l'iridium c'est la réaction inverse qui intervient:

$$[(cod\ Ir\ Cl)_2] + CO \longrightarrow cod + \text{produits carbonylés de l'iridium.}$$

Elle semble la règle dans les complexes que nous avons étudiés :

$$[cod\ Ir\ p\text{-}tol\ Cl] + 2\ CO \longrightarrow cod + [(CO)_2\ Ir\ p\text{-}tol\ Cl]$$

$$[cod\ Ir\ \beta\text{-}dicet] + 2\ CO \longrightarrow cod + [(CO)_2\ Ir\ \beta\text{-}dicet]$$

et peut constituer une méthode d'accès à certains dérivés carbonylés.

Cependant des exceptions sont apparues. C'est ainsi que le traitement du complexe $[cod\ C_3\ H_6\ Ir\ Cl]$ par CO conduit à un composé dimère renfermant à la fois du cyclooctadiène-1,5 et de l'oxyde de carbone [128,153]. De même l'action de CO sur le composé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ peut dans certaines conditions aboutir à la formation d'un composé contenant à la fois du cyclooctadiène-1,5 et du CO[201].

Il nous semble logique d'attribuer cette différence de comportement de l'iridium et du rhodium à la différence d'étendue spatiale des orbitales mises en jeu (de nombre quantique principal quatre et cinq respectivement).

- En conclusion, nous avons, au cours de ce travail, précisé les synthèses et les propriétés physicochimiques d'un certain nombre de complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène-1,5 .

- Dans le cas du di- μ-chloro bis (η-cyclooctadiène — 1,5) diiridium (I) nous aboutissons à la conclusion qu'il existe deux variétés cristallographiques de ce complexe, l'une monoclinique, l'autre orthorhombique.

- La formation préférentielle de l'une ou l'autre est liée aux conditions opératoires (étape de réduction, acidité du milieu). La synthèse de la variété orthorhombique se fait avec un excellent rendement et conduit à des résultats reproductibles.

- Notre étude sur ce produit, tant à l'état solide qu'en solution, confirme que des différences ne sont observées entre ces deux variétés qu'à l'état solide (Etudes I.R., U.V., R.X.).

Nous pensons, sans avoir pu en apporter la preuve, que leur origine réside soit dans de légères modifications de géométrie soit dans l'existence d'interactions faibles intermoléculaires par l'intermédiaire des orbitales d_{z^2} qui, d'après les considérations de symétrie et de recouvrement, n'interviennent pas dans les liaisons chimiques intramoléculaires.

Nous avons utilisé la variété orthorhombique du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ comme point de départ de nos autres synthèses.

Le di-μ-méthoxo bis(η -cyclooctadiène - 1,5) diiridium (I) avait déjà été synthétisé auparavant mais nous avons pu étendre sa synthèse aux dérivés d'alcools supérieurs, linéaires ou ramifiés,ainsi qu'aux phénols.

Seuls les premiers termes de la famille des di-μ-alcoxo bis (η - cyclooctadiène - 1,5) diiridium (I) sont obtenus avec un bon rendement.

Nous avons étudié un certain nombre de propriétés physicochimiques de ces complexes et noté en particulier que l'allongement de la chaîne carbonée du radical alcoxo n'entrainait pas de variation régulière des propriétés thermiques.

Le spectre infrarouge de ces composés présente des caractéristiques dépendant de la nature linéaire ou ramifiée du radical alcoxo.

Le di- μ- chloro bis (η-cyclooctadiène - 1,5) diiridium (I) présente une réactivité toute différente vis à vis des alcools β -éthyléniques. Dans le cas de l'alcool allylique en particulier, nous avons mis en évidence deux nouveaux complexes :

le di -μ-chloro bis (η-cyclooctadiène-1,5) bis (η-éther diallylique)diiridium(I) et le chloro (η-cyclooctadiène -1,5) (η-propène) iridium (I).

Le premier de ces composés peut également être obtenu directement en faisant agir l'éther diallylique sur le complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$.

Nous avons prouvé tant par des études physiques que par des études chimiques la présence d'un coordinat éther diallylique dans cette molécule. Notre étude physicochimique révèle d'autre part que sa formation à partir d'éther diallylique est réversible (en solution aussi bien qu'à l'état solide).

Nos résultats permettent de le caractériser (spectre I.R., diagramme de diffraction X) et également d'en proposer une structure dans laquelle le coordinat éther diallylique complète à six la coordinance de l'iridium.

Dans le cas du chloro (η-cyclooctadiène-1,5) (η-propène) iridium (I), nos essais de synthèse directe à partir du propène ont échoués.

Nos résultats montrent cependant d'une manière certaine la présence d'un coordinat propène fixé par l'intermédiaire de la double liaison, dans la molécule.

Nos études physicochimiques nous permettent de caractériser ce nouveau composé et d'en proposer une structure. Nous pensons qu'il s'agit d'un dérivé monomère résultant de la coupure du pont chlore du complexe $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ et fixation d'une molécule de propène.

L'existence de ces deux complexes prouve que, sous l'influence du dérivé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$, l'alcool allylique se transforme. Nous avons montré que cette réaction présentait des aspects catalytiques et qu'elle pouvait se généraliser au cas de l'alcool cinnamique pour lequel nous n'avons pu isoler de complexes.

Dans les deux cas nous avons entrepris l'étude semi-quantitative de la réaction. Il s'avère que parmi les produits formés, les plus importants étaient : $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$, $R\text{-}CH_2 - CH_2\text{-}CHO$ et $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$.

Nous avons suivi l'évolution de leur apparition par C.P.V. ou R.M.N., ce qui nous a permis de classer les catalyseurs par ordre d'activité décroissante :

$$[(cod\ Ir\ OMe)_2] \gg [(cod\ Ir\ Cl)_2] \sim [(cod\ eda\ Ir\ Cl)_2] \sim [cod\ C_3H_6\ Ir\ Cl] \geqslant$$

$$[cod\ Ir\ acac] \gg H_2\ Ir\ Cl_6 \sim [(cod\ Rh\ Cl)_2]$$

La formation des composés $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$ et $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$ semble se faire d'une façon concommitante et après un temps d'induction.

Ces expériences ayant révélé une réactivité importante du dérivé $[(cod\ Ir\ Cl)_2]$ vis à vis des composés allyliques nous avons étudié l'action du chlorure d'allyle ce qui nous a permis d'isoler un nouveau complexe :

le chloro (η-chlorure d'allyle) (η-cyclooctadiène-1,5) iridium (I)

Les preuves de la présence d'un coordinat chlorure d'allyle dans la molécule nous sont apportées entre autre par l'analyse thermogravimétrique, la spectrométrie I.R. et l'analyse élémentaire.

Nous en avons étudié quelque autres propriétés physicochimiques afin d'en permettre la caractérisation.

Nos résultats nous permettent d'en proposer une structure correspondant à un composé monomère dans lequel le chlorure d'allyle est fixé à l'iridium par sa double liaison. Ce mode de fixation avait été postulé dans les complexes intermédiaires intervenant dans la préparation de dérivés η-allyliques à partir de chlorure d'allyle, mais il n'avait jamais été rencontré à notre connaissance.

Tous les complexes de l'iridium avec le cyclooctadiène -1,5 présentent une sensibilité importante vis à vis de l'oxygène. A l'état solide cette facilité d'oxydation intervient surtout à chaud où elle conduit à des décompositions "explosives". En solution, elle apparait dès la température ambiante et conduit en général, à des composés mal définis.

Cependant dans certaines conditions de solvant et de concentration nous avons pu isoler un complexe cristallisé défini.

Bien que son étude soit gênée par son manque de solubilité, nous avons montré que ce complexe comportait un groupement OH qui serait fixé directement à l'iridium.

Ce composé retient dans son réseau cristallin du solvant (benzène ou chlorure de méthylène).

Les analyses élémentaires sont cependant cohérentes avec une formule $(C_8H_{13}\ Ir\ ClO)_n$, n/2 Solvant.

Les structures que nous proposons correspondent à un degré d'oxydation formel de (II) pour l'iridium, ce qui est très rare pour cet élément et devront donc certainement être confirmées en faisant appel à d'autres techniques d'étude.

Enfin, nous avons étudié la famille des complexes [cod Ir β-dicet] dont seul le terme [cod Ir acac] était connu.

Nous avons mis au point les synthèses de ces divers composés à partir du di-μ-méthoxo bis (η -cyclooctadiène-1,5) diiridium (I) qui, dans la majorité des cas, nous ont conduit à des produits cristallisés.

L'identification de ces complexes repose sur leurs analyses élémentaires et sur leurs propriétés physicochimiques (spectre I.R., diagramme de diffraction X...).

Ayant constaté des variations régulières de certaines propriétés physicochimiques, en particulier les signaux du spectre de R.M.N., en fonction de la nature du coordinat β -dicétonato, nous avons cherché à rendre ces observations quantitatives.

Nous attachant plus spécialement au signal R.M.N. des protons oléfiniques du coordinat cyclooctadiène-1,5, nous avons montré que son déplacement était lié à la plus ou moins grande aptitude du coordinat β-dicétonato à donner des électrons.

Cette aptitude est caractérisée au mieux par les constantes de type HAMMETT des radicaux R et R' de la β-dicétone. Ayant testé et comparé systématiquement les diverses échelles, nous aboutissons au résultat que dans le cas ou l'on considère un effet global de champ et de résonance, la meilleure échelle est σ_m^+ qui comporte une part d'attraction par résonance.

Nous avons alors cherché à séparer les deux composantes de champ et de résonance en utilisant des échelles à deux variables.

Bien que le nombre de points expérimentaux soit faible, l'utilisation de tests statistiques révèle que l'on apporte ainsi une amélioration à la corrélation. Les résultats obtenus indiquent que les radicaux aromatiques se comportent comme des attracteurs d'électrons par résonance.

Nous avons effectué une étude similaire dans le cas de la fréquence infrarouge ν (Ir-cod), mais les variations sont très faibles et les résultats moins nets.

Nous avons enfin essayé d'expliquer ces effets électroniques en considérant leur action sur les deux composantes σ et π du modèle de DEWAR[12], CHATT et DUNCANSON[13], à la lumière des propriétés de symétrie.

Nous avons rassemblé dans un tableau synoptique, l'ensemble des complexes que nous avons étudié dans ce présent travail (figure XI-7).

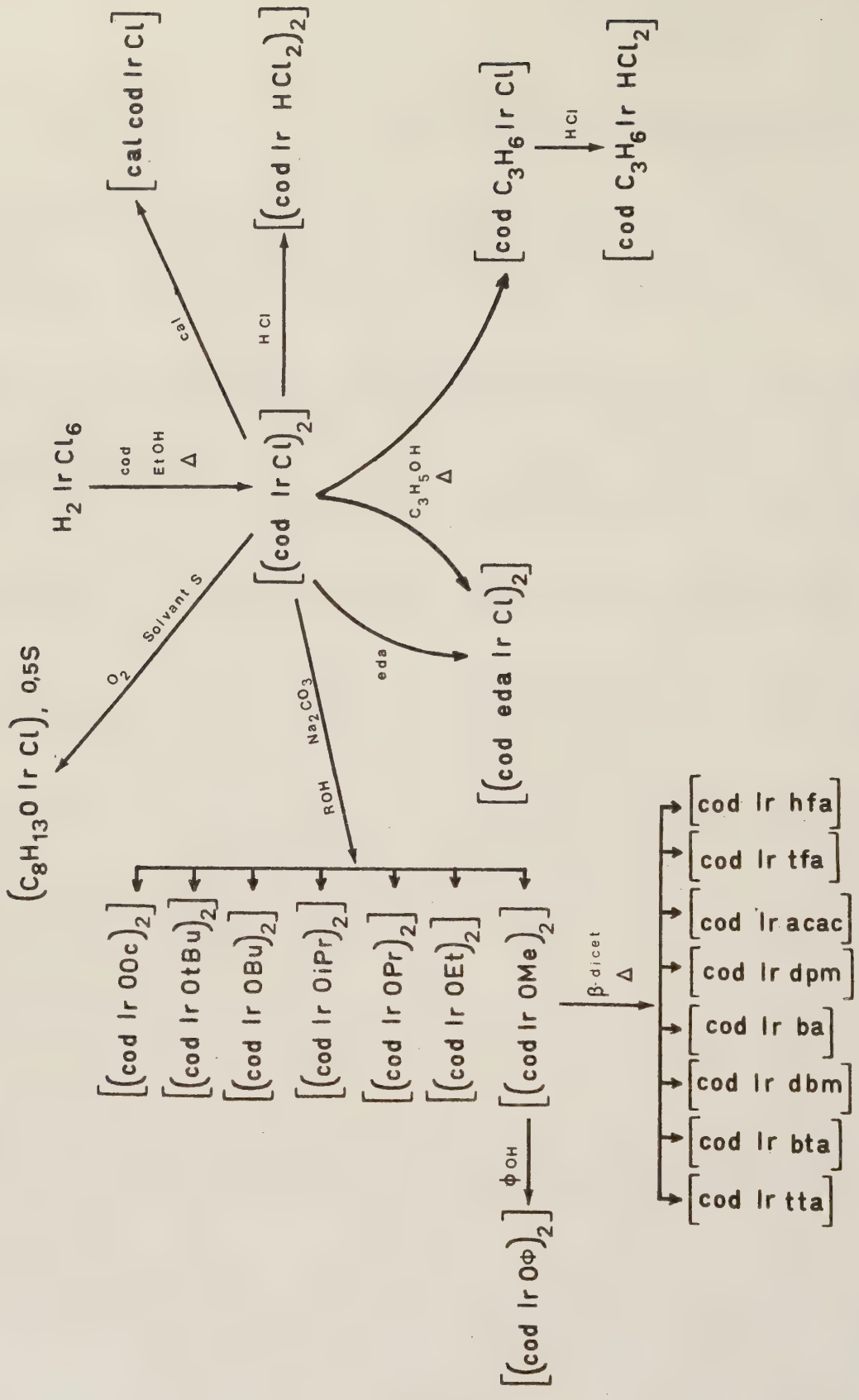


Figure XI-7 : Tableau synoptique des composés présentés dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1 I.U.P.A.C., Nomenclature of Inorganic Chemistry, Butterworths,Londres(1970)

2 F.A. COTTON, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 6230

3 W.C. ZEISE, Pogg. Ann., 21 (1831) 497

4 W.C. ZEISE, Pogg. Ann., 9 (1827) 632

5 J. BERZELIUS, Jahresber., 9 (1830) 162

6 J. BERZELIUS, Jahresber.,12 (1833) 300

7 BIRNBAUM, Ann., 145 (1869) 67

8 S.P. SADTLER, Bull. Soc. Chim. France, 17 (1872) 54

9 S.P. SADTLER, Chem. News, 24 (1871) 280

10 S.P. SADTLER, Silliman J., 2 (1871) 338

11 T.J. KEALY et P.L. PAUSON, Nature, 168 (1951) 1039

12 M.J.S. DEWAR, Bull. Soc. Chim. France, (1951) C71

13 J. CHATT et L.A. DUNCANSON, J. Chem. Soc., (1953) 2939

14 P. PFEIFFER et H. HOYER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 211 (1933) 241

15 S.M. JORGENSEN, Z. Anorg. Allgem. Chem., 24 (1900) 153

16 A. HANTZCH, Chem. Ber., 54 (1921) 2627

17 H.D.K. DREW, F.W. PINKARD, W. WARDLAW et E.G. COX, J.Chem. Soc., (1932) 998

18 J.S. ANDERSON, J. Chem. Soc., (1934) 971

19 P.PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, (1927) p. 209

20 M.S. KHARASCH et T.A. ASHFORD, J. Amer. Chem. Soc., 58 (1936) 1733

21 G.M. BENNETT et G.H. WILLIS, J. Chem. Soc., (1929) 256

22 STIEGMAN, Thèse, Université d'Illinois, (1937)

23 A.D. HEL'MAN, C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 24 (1939) 549

24 S. WINSTEIN et H.J. LUCAS, J. Amer. Chem. Soc. , 60 (1938) 836

25 R.N. KELLER, Chem. Rev., 28 (1941) 229

26 J.H. NELSON, K.S. WHEELOCK, L.C. CUSACHS et H.B. JONASSEN, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 7005

27 J.H. NELSON, K.S. WHEELOCK, L.C. CUSACHS et H.B. JONASSEN, Chem. Commun., (1969) 1019

28 J.W. MOORE, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 1154

29 M.A. BENNETT, Chem. Rev., 62 (1962) 611

30 R. JONES, Chem. Rev., 68 (1968) 785

31 E.O. FISCHER et H. WERNER, Angew. Chem., 75 (1963) 57

32 J.H. NELSON et H.B. JONASSEN, Coord. Chem. Rev., 6 (1971) 27

33 U. BELLUCO, B. CROCIANI, R. PIETROPAOLO et P. UGUAGLIATI, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 19

34 F.R. HARTLEY, Chem. Rev., 69 (1969) 799

35 G.E. COATES, M.L.H. GREEN et K.WADE, Organometallic Compounds, vol. II The Transition Elements, Methuen, Londres, (1968)

36 M.J. MAYS, M.T.P., International Review of Science, vol 6, Transition Metals, part 2, Butterworths, Londres, (1972)

37 M. HERBERHOLD, Metal π-complexes, vol II, Complexes with monoolefinic ligands, part 1, General Survey, Elsevier, (1972)

38 E.O. FISCHER et H. WERNER, Metal π-complexes, vol I, Complexes with di and oligoolefinic ligands, Elsevier, (1966)

39 P. HEIMBACH et R. TRAUNMULLER, Chemie des Metallolefin Komplexe, Verlag Chemie, Weinheim, (1970)

40 J. CHATT et L.M. VENANZI, J. Chem. Soc., (1957) 4735

41 S.D. ROBINSON et B.L. SHAW, Tetrahedron Letters, (1964) 1301

42 S.D. ROBINSON et B.L. SHAW, J. Chem. Soc., (1965) 4997

43 R.E. RINEHART et J.S. LASKY, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 2516

44 G.N. SCHRAUZER et K.C. DEWHIRST, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 3265

45 G. WINKHAUS et H. SINGER, Chem. Ber., 99 (1966) 3610

46 R.E. RINEHART, J. Polymer. Sci., C, 27 (1969) 7

47 G. WINKHAUS et H. SINGER, Z. Naturforsch., 22 (1967) 893

48 J.W. KANG, K. MOSELEY et P.M. MAITLIS, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5970

49 W.H. BADDLEY, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 3705

50 J.A. Mc GINETTY et J.A. IBERS, Chem. Commun., (1968) 235

51 P. UGUAGLIATI, G. DEGANELLO, L. BUSETTO et U. BELLUCO, Inorg. Chem., 8 (1969) 1625

52 M. COOKE, M. GREEN et D.C. WOOD, Chem. Commun., (1968) 733

53 M. SHIRLEY-FRASER, G.F. EVERITT et W.H. BADDLEY, J. Organometal.Chem., 35 (1972) 403

54 M. SHIRLEY-FRASER et W.H. BADDLEY, J. Organometal. Chem., 36 (1972) 377

55 D.J. COOK, M. GREEN, N. MAYNE et F.G.A. STONE, J. Chem. Soc., (A), (1968) 1771

56 B. CLARKE, M. GREEN, R.B.L. OSBORN et F.G.A. STONE, J. Chem., Soc., (A), (1968) 167

57 W. STROHMEIER et R. FLEISCHMANN, Z. Naturforsch.,(B) ,24, (1969) 1217

58 E.O. FISCHER et H. WAWERSIK, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 559

59 E.O. FISCHER et U. ZAHN, Chem. Ber., 92 (1959) 1624

60 C. WHITE, D.S. GILL, J.W. KANG, H.B. LEE et P.M. MAITLIS, Chem. Commun. (1971) 734

61 B.L. BOOTH, R.N. HASZELDINE et M. HILL, J. Organometal.Chem., 16 (1969) 491

62 J.A. OSBORN, Chem. Commun. (1968) 1231

63 H.C. VOLGER, K. VRIEZE et A.P. PRAAT, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 429

64 K. VRIEZE, H.C. VOLGER et P.W.N.M. VAN LEEUWEN, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 109.

65 S.D. ROBINSON, Chem. Commun., (1968) 521

66 M. LAVECCHIA, M. ROSSI et A. SACCO, Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 29

67 B. CLARKE, M. GREEN et F.G.A. STONE, J. Chem. Soc., (A), (1970) 951

68 H. YAMAZAKI, M. TAKESADA et N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 275

69 W.H. BADDLEY et M. SHIRLEY-FRASER, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3661

70 A. PALAZZI, M. GRAZIANI, L. BUSETTO, G. CARTURAN et U. BELLUCO, J. Organometal. Chem., 25 (1970) 249

71 B.L. SHAW et E. SINGLETON, J. Chem. Soc., (A), (1967) 1683

72 D.J. COOK, J.L. DAWES et R.D. KEMMITT, J .Chem. Soc., (A), (1967) 1547

73 J.L. DAWES et R.D.W. KEMMITT, J. Chem. Soc., (A), (1968) 1072

74 B.L. SHAW, Chem. Commun., (1968) 464

75 B.F.G. JOHNSON, J. LEWIS et D.A. WHITE, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5186

76 D.A. WHITE, Synthesis in Inorganic and Metalorganic Chemistry, 1 (1971) 133

77 C. COCEVAR, G. MESTRONI et A. CAMUS, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 389

78 L.M. HAINES et E. SINGLETON, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C83

79 A. VAN DER ENT et T.C. VAN SOEST, Chem. Commun, (1970) 225

80 M. CAMIA, M.P. LACHI, L. BENZONI, C. ZANZOTTERA et M. TASCHIVENTURI, Inorg. Chem., 9 (1970) 251

81 K. MOSELEY, J.W. KANG et P.M. MAITLIS, J. Chem. Soc., (A), (1970) 2875

82 R. CRAMER, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 217

83 J.A. WUNDERLICH et D.P. MELLOR, Acta Cryst., 7 (1954) 130

84 G.B. BOKII et G.A. KUKINA, Zh. Strukt. Khim., 5 (1965) 706

85 M. BLACK, R.H.B. MAIS et P.G. OWSTON, Acta Cryst., (B), 25 (1969) 1753

86 N.C. BAENZIGER dans M. TSUTSUI, Characterization of Organometallic Compounds, part I, Interscience, New York, (1969) p. 213

87 N.C. BAENZIGER, G.F. RICHARDS et J.R. DOYLE, Acta Cryst., 18 (1965) 924

88 N.C. BAENZIGER, J.R. DOYLE et C.L. CARPENTER, Acta Cryst., 14 (1961) 303

89 W.C. HAMILTON, K.A. KLANDERMAN et R. SPRATLEY, Acta Cryst., (A), 25 (1969) S172 (XIV-46)

90 P. PORTA, H.M. POWELL, R.J. MAWBY et L.M. VENANZI, J.Chem. Soc.,(A), (1967) 455

91 M.R. CHURCHILL et S.A. BEZMAN, Inorg. Chem., 11 (1972) 2243

92 J.H. VAN DEN HENDE et W.C. BAIRD Jr., J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1009

93 J.A. IBERS et R.G. SNYDER, Acta Cryst., 15 (1962) 923

94 J. COETZER et G. GAFNER, Acta Cryst., (B), 26 (1970) 985

95 L.F. DAHL, C. MARTELL et D.L. WAMPLER, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 1761

96 L. MANOJLOVIC-MUIR, K.W. MUIR et J.A.IBERS,Discussions Faraday. Soc., 47 (1969) 84

97 L. SAJUS, Rev. Inst. Franç. Petrole Ann. Combust. Liquides, 24 (1969) 1477

98 R. CRAMER, Acc. Chem. Res., 1 (1968) 186

99 J.P. COLLMAN, Trans. N.Y. Acad. Sci., 30 (1968) 479

100 R. UGO., Chim. Ind. (Milan), 51 (1969) 1319

101 A.E. MARTELL, Pure Appl. Chem., 17 (1968) 129

102 J. HALPERN, Ann. Rev. Phys. Chem., 16 (1965) 103

103 B.R. JAMES, Coord. Chem. Rev., 1 (1966) 505

104 R. CRAMER et R.V. LINDSEY Jr., J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 3534

105 J.K. NICHOLSON et B.L. SHAW, Tetrahedron Letters, (1965) 3533

106 K. MOSELEY, J.W. KANG et P.M. MAITLIS, J. Chem. Soc., (D),(1969) 1155

107 J. HALPERN, J.F. HARROD et B.R. JAMES, J. Amer . Chem. Soc., 83 (1961) 753

108 W.S. KNOWLES, M.J. SABACKY et B.D. VINEYARD,Ann . N.Y. Acad. Sci., 172 (1961) 232

109 W.S. KNOWLES, M.J. SABACKY et B.D. VINEYARD, Chem. Tech., (1972) 530

110 H.B. KAGAN et T.P. DANG, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6429

111 F. DAWANS et P. TEYSSIE, Bull. Soc. Chim. France, (1963) 2376

112 P.M. HENRY, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3246

113 B. BOGDANOVIC, B. HENC, H.G. KARMANN, H.G. NUSSEL, D. WALTER et G. WILKE, Ind. Eng. Chem., 62 (1970) 34

114 J. TSUJI dans E.C. TAYLOR et H. WINBERG, Advances in Organic Chemistry, Vol 6, Interscience, New York, (1969) p. 109

115 R.L. LEVY dans M. LEDERER, Chromatog. Rev., 8 (1966) 48

116 R.L. LEVY, J. Gas Chromatog., 5 (1967) 107

117 D.L. FANTER, J.Q. WALKER et C.J. WOLF, Anal. Chem., 40 (1968) 2168

118 C. MERRITT Jr et C. DIPIETRO, Anal. Chem., 44 (1972) 57

119 C. MERRITT Jr. et D.H. ROBERTSON, Anal. Chem., 44 (1972) 60

120 R. NUNNIKHOVEN et G. BOSTBARGE, Chimia Supplementum, (1970)

121 G. KORTUM, Reflectance Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin, (1969)

122 G. PANNETIER et coll., Travaux non publiés

123 M. DELEPINE, Bull. Soc. Chim. France, (1956) 282

124 G. PANNETIER et P. TOFFOLI, Bull. Soc. Chim. France, (1972) 2977

125 G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. FOUGEROUX et P. ALEPEE, J.less-common Metals, 21 (1970) 103

126 G. PANNETIER, R. BONNAIRE et P. FOUGEROUX, J. less-common Metals, 21 (1970) 437

127 C.K. JORGENSEN, Mol. Phys. 2 (1959) 309 ,

128 P. FOUGEROUX, Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme d'Ingénieur du C.N.A.M., Paris, (1972)

129 D. TABRIZI, J.M. MANOLI et A. DEREIGNE, J. less-common Metals , 21 (1970) 327

130 G. PANNETIER et D. TABRIZI, J. less-common Metals, 23 (1971) 110

131 D. TABRIZI, Thèse, Paris , (1972)

132 P.J. HENDRA et D.B. POWELL, Spectrochim. Acta, 17 (1961) 913

133 M.J. GROGAN et K. NAKAMOTO, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 5454

134 M.J. GROGAN et K. NAKAMOTO, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 918

135 J. HIRAISHI, Spectrochim. Acta, (A) , 25 (1969) 749

136 J. PRADILLA-SORZANO et J.P. FACKLER, J. Mol. Spectry., 22 (1967) 80

137 D.B. POWELL et T.J. LEEDHAM, Spectrochim. Acta.,(A), 28 (1972) 337

138 M.A. BENNETT, J.H. CLARK et D.M. MILNER, Inorg. Chem., 6 (1967) 1647

139 D.M. ADAMS et J.P. CHANDLER, J. Chem. Soc., (1969) 588 .

140 A. FINCH, P.N. GATES, K. RADCLIFFE, F.N. DICKSON et F.F. BENTLEY, Chemical Applications of Far-Infrared Spectroscopy, Academic Press, Londres, (1970) p. 148

141 C.K. JORGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon, (1962)

142 R.N. HASZELDINE, R.J. LUNT et R.V. PARISH, J. Chem. Soc.,(A), (1971) 3696

143 F.N. LECRONE, M.J. MINOT et J.H. PERLSTEIN, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8 (1972) 173

144 J. CHATT, L.M. VALLARINO et L.M. VENANZI, J. Chem. Soc., (1957) 2496

145 J. CHATT, L.M. VALLARINO et L.M. VENANZI, J. Chem. Soc., (1957) 3413

146 G. PANNETIER, P. FOUGEROUX, R. BONNAIRE et N. PLATZER, J .less-common Metals 24 (1971) 83

147 D. TABRIZI et G. PANNETIER, J. less- common Metals, 23 (1971) 443

148 J.T. EDWARDS, J. Chem. Educ., 47 (1970) 261

149 A. BONDI, J. Phys . Chem., 68 (1964) 441

150 D.M. ADAMS, Metal Ligand and Related Vibrations, Arnold Londres, (1967)

151 H.A. SZYMANSKI, Interpreted Infrared Spectra, Vol. 2 , Plenum Press, New York, (1966)

152 G. PANNETIER, R. BONNAIRE et P. FOUGEROUX, J. Organometal.Chem. , 30 (1972) 411

153 P. FOUGEROUX, R. BONNAIRE et G. PANNETIER, J. Organometal.Chem., 49 (1973) 495

154 Y.N. KUKUSHKIN, I.V. PAKHOMOVA et N.V. IVANNIKOVA, Zh. Neorgan. Khim., 15 (1970) 1590

155 R. JONES, J. Chem. Soc., (1969) 2477

156 W. HAFNER, H. PRIGGE et J. SMIDT, Ann. Chem., 693 (1966) 109

157 A. BRIGHT, J.F. MALONE, J.K. NICHOLSON, J. POWELL et B.L. SHAW, J. Chem. Soc., (D), (1971) 712

158 J.K. NICHOLSON et B.L. SHAW, Proc. Chem. Soc., (1963) 282

159 J. MILGROM et W.H. URRY, Proc.7th Int. Conf. Coord. Chem., Stockholm, (1962) 265; U.S. Patent 3 173 958

160 R.E. RINEHART et R.W. FUEST, Chem. Eng. News, (1965) 40

161 G. PANNETIER, P. FOUGEROUX et R. BONNAIRE, J. Organometal. Chem., 38 (1972) 421

162 W.T. DENT, R. LONG et A.J. WILKINSON, J. Chem. Soc., (1964) 1585

163 J.K. NICHOLSON, J. POWELL et B.L. SHAW, Chem. Commun., (1966) 174

164 J. POWELL et B.L. SHAW, Chem. Commun., (1966) 236

165 J. POWELL et B.L. SHAW, Chem. Commun., (1966) 323

166 L.M. HAINES, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C85

167 G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. FOUGEROUX, L. DAVIGNON et N. PLATZER, J. Organometal. Chem.,sous presse

168 L. DAVIGNON, A. DEREIGNE, R. BONNAIRE et J.M. MANOLI, J. less -common Metals , 25 (1971) 75

169 E.C. LINGAFELTER et R.L. BRAUN, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2952

170 R.B. ROOF, Acta Cryst., 9 (1956) 781

171 C.F. JOHNSON et F.A. BOVEY, J. Chem. Phys., 29 (1958) 2952

172 L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1960) p. 172

173 A.A. BABUSHKIN, L.A. GRIBOV et A.D. GELMAN, Russian J. Inorg. Chem., English Transl., 4 (1959) 695

174 L.G. VAN UITERT, Thèse, Pennsylvania State College, (1952)

175 R. LINTVEDT et H.F. HOLTZCLAW Jr., Inorg. Chem., 5 (1966) 239

176 C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Ann. Chim. (Paris), 5 (1970) 163

177 C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Bull. Soc. Chim. France, (1971) 2833

178 C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Bull. Soc. Chim. France, (1971) 3124

179 C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Bull. Soc. Chim. France, (1971) 3870

180 C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Bull. Soc. Chim. France, (1971) 3874

181 F. BONATI et R. UGO, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 341

182 P. DEMERSEMAN, N. PLATZER, J.P. BACHELET, A. CHEUTIN et P. ROYER, Bull. Soc. Chim. France, (1970) 201

183 L.P. HAMMETT, Trans.Faraday Soc., 34 (1938) 156

184 C. BROWN et Y. OKAMOTO, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 4979

185 H. VAN BEKKUM, P.E. VERKADE et B.M. WEPSTER, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 78 (1959) 815

186 Y. YUKAWA, Y. TSUNO et M. SAWADA, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (1966) 2274

187 R.W. TAFT, Steric Effets in Organic Chemistry, Cornell University Press, New York, (1953)

188 P.R. BEVINGTON, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science, Mc Graw-Hill (1969)

189 S. EHRENSON, Tetrahedron Letters, 7 (1964) 351

190 C.G. SWAIN et E.C. LUPTON Jr., J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 4328

191 M.J.S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 3350

192 S. UNGER et C.G. SWAIN, Linear Multiple Correlation by Least Squares, Version 2, A.D.I. Auxiliary Publication Project, Document n° 8970

193 J. HIRAISHI, D. FINSETH et F.A. MILLER, Spectrochim. Acta, (A), 25 (1969) 1657

194 R.D. HANCOCK et D.A. THORNTON, J. Mol. Struct., 4 (1969) 361

195 R.D. HANCOCK et D.A. THORNTON, J. Mol. Struct., 4 (1969) 377

196 R.L. LINTVEDT et H.F. HOLTZCLAW Jr., J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2713

197 J.L. BURDETT et M.T. ROGERS, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 2105

198 M. BLACKSTONE, J. VAN THUIJL et C. ROMERS, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 85 (1966) 557

199 M. ORCHIN et H.H. JAFFE, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley-Interscience, New York, (1971)

200 J. TIROUFLET et J.F. LABARRE, Communications personnelles

201 J.M. BREGEAULT, Communication personnelle

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur BONNAIRE

Prénoms : Richard,Jean-Paul

né le 28 Juillet 1943 à Paris Dépt : Seine

1ère THESE : "Synthèse et étude physicochimique de quelques complexes de l'Iridium avec le cyclooctadiene -1,5".

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT.M.NORMANT
EXAMINATEURS.M.PANNETIER
M.GUERCHAIS
M.SAJUS

Vu et Approuvé

PARIS, le 20 Mars 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI

ACADÉMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI

Imprimerie SOCOPRESS, 26, Rue du Château
92. Rueil-Malmaison Tél. 967.15.30
dépôt legal N°358